

Année 1966

N° d'ordre :

235

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Henri MONGEOT

Ingénieur E. S. C. I. L.

Licencié ès-Sciences

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude
du diborane, de l'iodure de bore
et du monoiododiborane

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 2 Juillet 1966, devant la Commission d'Examen.

MM. R. A. PÂRIS

Président

J. CUEILLERON

R. COHEN-ADAD

} Examinateurs

Année 1966

N° d'ordre :

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Henri MONGEOT

Ingénieur E. S. C. I. L.

Licencié ès-Sciences

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude
du diborane, de l'iodure de bore
et du monoiododiborane

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 2 Juillet 1966, devant la Commission d'Examen.

MM. R. A. PÂRIS

Président

J. CUEILLERON

R. COHEN-ADAD

} Examinateurs

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. DE LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie

MM. CHOPIN	Chimie Biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul Différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique Nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique S.P.C.N.
LEGAY	Biologie animale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle MAITROT	Physique
GEVIN	Géologie générale

MM. PONASSE	Mathématiques
D'INCAN	Physique C.S.U.
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique électricité
SCHMITT	Physique C.P.E.M.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle CALAIS	Mathématiques
GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie minérale
COLOBERT	Physiologie
AUBIN	Analyse numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C.S.U.
COSNIER	Psychophysiologie
Mle LAMOURE	Biologie végétale

MM. PORTHAULT

VALLET

Chimie C.S.U.

Chimie macromoléculaire

Maître de Conférences Adjoint

M. PIERRON

Chimie

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

A LA MEMOIRE DE MA MERE

A MA FIANCEE

A MA SOEUR

A MON PERE

A MONSIEUR JEAN CUEILLERON
PROFESSEUR
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

En hommage
respectueux et reconnaissant

AVANT - PROPOS

La présente étude a été effectuée de 1963 à 1966, à la Faculté des Sciences de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur Cueilleron.

Nous sommes heureux de pouvoir exprimer ici toute notre gratitude pour l'intérêt constant qu'il a manifesté pour notre travail, et pour la bienveillance avec laquelle il a guidé nos recherches.

Nous présentons à Monsieur le Professeur Pâris nos très vifs remerciements pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Que Monsieur le Professeur Cohen-Adad, qui a bien voulu faire partie de ce jury, trouve ici l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Nos remerciements s'adressent aussi à Messieurs les Professeurs de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, pour la formation qu'ils nous ont donnée.

Que nos camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.

INTRODUCTION

L'étude des composés hydrogénés du bore n'a commencé que vers 1870. Ces produits étaient alors préparés par hydrolyse des borures métalliques et on leur a donné initialement des formules diverses (1, 2, 3, 4, 5).

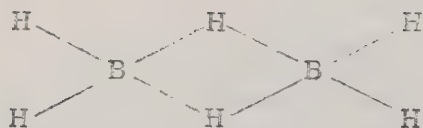
En 1912, Stock commence l'étude des hydrides de bore ou boranes. Il poursuivra ses recherches avec l'aide de nombreux collaborateurs pendant plus de vingt ans, préparant et isolant un grand nombre de boranes. L'ensemble de ses travaux se trouve résumé dans l'ouvrage (6) "Hydrides of boron and silicon".

Parmi les auteurs qui ont poursuivi les travaux de Stock, il faut citer particulièrement Selesinger et Burg (7) aux U. S. A., Wieber (8) en Allemagne.

Ces dernières années enfin, la chimie des boranes a progressé de façon très importante, depuis qu'on a envisagé de les utiliser dans la préparation des carburants pour fusées.

Le plus simple des dérivés hydrogénés du bore, BH_3 , n'a jamais pu être isolé à l'état libre ; cependant, dans de nombreuses réactions, le diborane se dissocie en deux radicaux (10) BH_3 , ceux-ci pouvant être considérés comme des acides de Lewis (9).

Le diborane, B_2H_6 , est gazeux à la température ordinaire, à laquelle il peut être considéré comme stable. Sa molécule est constituée (11) de deux radicaux BH_3 unis par des liaisons hydrogène :



Cette structure a été établie à partir des spectres infra-rouge (13), ultra-violet (12), et Raman (14, 15) de ce composé, et a été confirmée par diffraction électronique.

Le diborane, utilisé pour obtenir, principalement par pyrolyse, les boranes supérieurs, donne lieu par ailleurs à de nombreuses réactions d'addition et de substitution. On l'emploie en chimie organique comme réactif (17, 18) et dans la préparation de certains catalyseurs de polymérisation d'hydrocarbures (19, 20). Il n'est donc pas étonnant que la préparation de ce composé ait fait l'objet de nombreux travaux.

Nous avons mis en évidence la formation de diborane par action du brome ou de l'iode sur les borohydrures alcalins, soit sans solvant, soit en solution dans certains hydrocarbures (21). Il se forme aussi, quand on fait réagir l'iode sur les hydrocarbures alcalins, du triiodure de bore ; ceci est conforme aux résultats obtenus par Schumb, Gamble et Banus (22) puis par Renner (23), avec les borohydrures de lithium et de sodium.

Le triiodure de bore, BI₃, a été préparé pour la première fois par Moissan (24) en 1891, par passage d'un mélange de trichlorure de bore et d'acide iodhydrique dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. Il a été étudié à la même époque par Besson (25, 26), Joannis (27) et Sabatier (28), qui l'a obtenu à partir du sulfure de bore et d'iode. Ces dernières années enfin, le triiodure de bore a fait l'objet de nombreuses études. Il se présente à la température ordinaire sous forme d'un solide blanc. Il cristallise dans le système hexagonal, et sa molécule est plane (29). C'est un composé très réactif, dont la décomposition à haute température permet d'obtenir du bore pur. Mac Carty et

Carpenter ont pu préparer ainsi une nouvelle variété de bore (30, 31). Le triiodure de bore reste cependant un produit beaucoup moins courant que les autres halogénures de bore.

Par action d'iode sur les borohydrures alcalins, il nous a été possible de préparer les produits nécessaires à l'étude des réactions entre le diborane d'une part, l'iode, l'acide iodhydrique et le triiodure de bore d'autre part.

Nous avons pu préparer ainsi du monoiododiborane, produit mal connu, puisque seuls Stock et Pohland (32) l'ont préparé en 1926, à partir de diborane et d'acide iodhydrique.

Nous avons pu comparer nos résultats avec ceux obtenus par Schlesinger et Burg (33), et avec ceux de nombreux autres auteurs sur les composés chlorés et bromés du bore et du diborane. Nous avons également étudié quelques propriétés du monoiododiborane.

Toutes les réactions rencontrées sont complexes. Nous avons du mettre au point les méthodes permettant d'isoler, de purifier, d'analyser ensuite les composés préparés.

Les résultats de notre travail sont exposés ainsi :

- I- Préparation du diborane et du triiodure de bore soit par action de l'iode en solution dans le n - hexane, le n - heptane ou l'octane, sur les borohydrures alcalins, soit par action de l'iode sur le borohydrure de potassium en l'absence de solvant.
- II- Action du brome sur le borohydrure de potassium.
- III- Méthodes d'analyse des mélanges acide iodhydrique-diborane et acide bromhydrique-diborane obtenus à la suite des réactions précédentes.
- IV- Obtention de diborane pur à partir des mélanges précédents, par élimination de l'hydracide.

- V- Préparation du monoiododiborane et étude des interactions entre le dihorane, l'iode, l'acide iodhydrique, le monoiododiborane et le triiodure de bore.
- VI- Analyse et propriétés du monoiododiborane.
- VII- Indications concernant la manipulation et le stockage des différents composés préparés.

CHAPITRE I

Préparation du diborane et du triiodure de bore par action de l'iode sur les borohydrures alcalins.

I - GENERALITES.

Dans les conditions normales de température et de pression, le diborane est un gaz incolore d'odeur désagréable. Ses températures de fusion et d'ébullition sont respectivement de $-164,86^{\circ}$ C et $-92,53^{\circ}$ C. On le prépare généralement soit par réduction des composés du bore, soit à partir des borohydrures alcalins, en les faisant réagir le plus souvent sur des acides ou des halogénures comme le trichlorure de bore.(34).

A la température ordinaire, le triiodure de bore se présente sous la forme d'un solide cristallin blanc. Il fond à 43° C et bout à 210° C. On le prépare par synthèse directe (31, 35, 40) vers $800-900^{\circ}$ C, ou par action d'acide iodhydrique sur du bore très réactif (24) obtenu par réduction d'oxyde borique fondu au moyen de sodium, ou encore à partir de sulfure de bore et d'iode.(28).

D'autres auteurs ont utilisé comme matières premières d'une part un halogénure de bore, d'autre part soit de l'acide iodhydrique (24, 25), soit un halogénure métallique (29, 36).

Il se forme également du triiodure de bore par interaction de diborane et d'iode (32).

Il semble cependant que la méthode la plus simple consiste à faire réagir un borohydrure alcalin sur de l'iode.

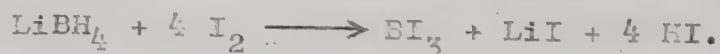
En effet, pour obtenir du triiodure de bore, Schumb, Gamble et Banus (22) en 1949 font agir, en l'absence de solvant, de l'iode sur le borohydrure de lithium ou de sodium. Ils sché-

matissent ainsi la réaction principale :



et indiquent que des dérivés iodés dans lesquels le bore possède un degré d'oxydation inférieur à trois se forment également.

Renner (23) en 1957 met en présence du borohydrure de lithium avec de l'iode en solution dans le n-hexane. En opérant à la température ordinaire, il obtient après plusieurs jours du triiodure de bore avec un bon rendement. En portant le mélange réactionnel à l'ébullition à reflux, la réaction ne dure que quelques heures, mais les résultats sont alors légèrement inférieurs aux précédents. Renner note la réaction :



D'après l'auteur, une quantité importante de l'acide iodhydrique ainsi formé serait dissociée, et l'iode réagirait à nouveau sur le borohydrure.

En 1961, Klanberg et Kohlschütter (37), en faisant réagir de l'acide iodhydrique sur du borohydrure de lithium en suspension dans le n - hexane en particulier obtiennent du diborane et de l'hydrogène. Par contre, en opérant avec de l'iode, ils signalent la formation de triiodure de bore, et un dégagement simultané d'hydrogène, d'acide iodhydrique et de traces de diborane.

Nous avons jugé intéressant d'étudier systématiquement le comportement des borohydrures alcalins en présence d'une solution d'iode dans l'hexane, l'heptane ou l'octane. Nous avons opéré généralement à l'ébullition pour avoir des vitesses de réaction acceptables, en utilisant principalement le borohydrure de potassium qu'il est possible de se procurer facilement. Nous avons déterminé les taux de conversion des borohydrures en triiodure de bore et en diborane, ce dernier corps ayant été obtenu non pas à l'état de traces, mais le plus souvent

en quantités importantes.

Les réactions observées sont complexes et, de plus, on se trouve en présence de trois phases. Il n'a donc pas été possible d'écrire avec certitude les équations qui s'y rapportent. D'autre part, il serait très difficile de mesurer la quantité d'acide iodhydrique formé, surtout à cause de sa solubilité dans le solvant, et le volume d'hydrogène dégagé lorsqu'on opère sous pression réduite, parce qu'il est éliminé tout au cours de la manipulation.

Nous avons également fait réagir l'iode sur le borohydrure de potassium en l'absence de solvant.

A la fin de notre travail, nous avons pris connaissance d'une publication de Freeguard et Long (38), qui signalent obtenir du diborane par action du brome ou d'iode sur les borohydrures alcalins d'après la réaction :



en opérant dans le diglyme ou le triglyme sous pression réduite. La réaction a lieu dans des conditions différentes des nôtres puisque d'une part les borohydrures ont une solubilité importante dans ces solvants, et que d'autre part, le diborane, qui est également très soluble, est associé sous forme de radicaux BH_3 aux atomes d'oxygène des molécules de solvant (39).

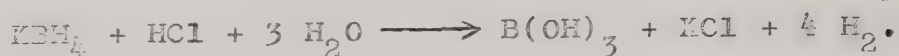
II - REACTIFS ET SOLVANTS. DOSAGE DU BOROHYDRURE.

Nous avons utilisé comme solvant du n - hexane, du n - heptane, et de l'octane "de pétrole", dont les températures d'ébullition sont respectivement 69° C, 98,4° C et 120-130° C. Avant l'emploi, les solvants sont deshydratés au contact du sodium, car des traces d'humidité gênent la réaction.

Les réactifs devant être aussi absolument anhydres, nous avons employé de l'iode bisublimé conservé en présence

d'anhydride phosphorique.

Le borohydure (ou hydroborure) de potassium, KBH_4 , nous a été fourni par la Société Rhône-Poulenc. Sa solubilité dans les solvants utilisés est nulle ou très faible. Industriellement, la pureté d'un borohydure est déterminée d'après le volume d'hydrogène libéré lors de son hydrolyse en milieu acide. On a en effet la réaction :



L'acide borique étant un acide très faible, il suffit donc d'ajouter de l'acide chlorhydrique jusqu'au virage du rouge de méthyle à un échantillon de borohydure de potassium pour que la réaction soit totale.

A la suite de l'hydrolyse, il est intéressant de comparer les résultats calculés à partir du volume d'hydrogène libéré, de la quantité d'acide chlorhydrique utilisée et du dosage par retour de l'acide borique formé.

Ce dernier dosage s'effectue avec de la soude titrée en présence de phénolphthaléine, après addition de mannitol à la solution.

Pour mesurer le volume d'hydrogène libéré par hydrolyse, nous avons utilisé le dispositif représenté figure 1. Le ballon contenant le borohydure solide est placé dans un bain d'eau froide de volume suffisant pour éviter toute variation importante de température. Un robinet permet, soit de réaliser avant l'introduction de l'acide chlorhydrique, soit de contrôler en fin d'opération, l'égalité des pressions entre l'intérieur de l'appareil et l'atmosphère. Une jaquette d'eau est disposée autour de la burette graduée de façon à maintenir la température constante. Nous avons toujours ajouté un léger excès d'acide chlorhydrique, afin d'être certains d'avoir une réaction totale, car la vitesse d'hydrolyse croît avec la concentration en protons dans la solution (41).

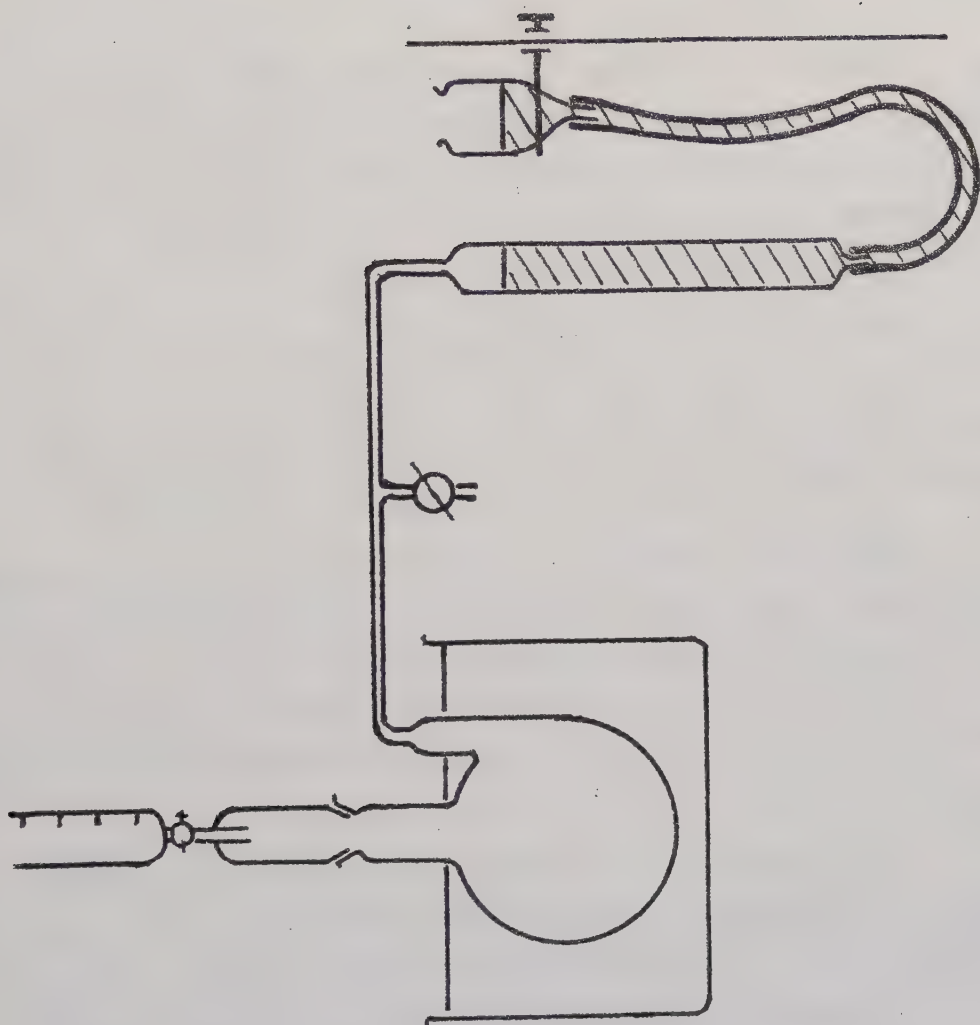
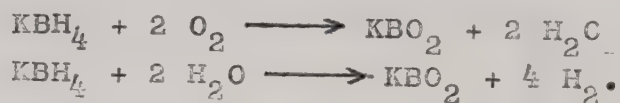


Figure 1

Four divers échantillons de borohydrure séché sous vide dans un dessiccateur, la mesure du volume d'acide chlorhydrique nécessaire à l'hydrolyse, aussi bien que le dosage de l'acide borique formé auraient conduit à admettre un titre de 97,7 %, alors qu'à partir du volume d'hydrogène libéré, on a pu calculer un titre de 94 %.

Furukawa, Reilly et Piccirelly (42) admettent que le borohydrure de potassium, bien que considéré généralement comme stable, se décompose lentement au contact de l'air à la température ordinaire d'après les réactions du type :



Donc, si on admet que le composé dosé précédemment contient comme impureté le métaborate de potassium KBO_2 , les résultats précédents concordent à moins de 0,4 % près.

Les mêmes opérations effectuées avec du borohydrure de sodium séché sous vide nous ont permis de calculer des titres de 94,6 % par acidimétrie et 89,5 % par mesure du volume d'hydrogène dégagé. Si on admet que la principale impureté est le métaborate de sodium NaBO_2 , les deux résultats précédents concordent à 1 % près.

Si, à la suite de ceci, il n'est pas possible d'indiquer de façon certaine la nature de l'impureté, on peut affirmer cependant qu'il s'agit d'un composé du bore.

A partir de dosages du même type, nous avons pu établir que la meilleure méthode pour déshydrater les borohydrures de sodium et de potassium était de les placer sous vide dans un dessiccateur contenant de l'anhydride phosphorique. En effet, par passage des mêmes produits à l'étuve, on s'aperçoit que leur teneur en borohydrure diminue lentement à 110°C et beaucoup plus rapidement à 180°C.

Le borohydruure de lithium étant beaucoup plus instable que ceux de potassium et de sodium, (43), nous l'avons utilisé sans lui faire subir de traitement. Son hydrolyse étant très brutale, nous ne l'avons pas dosé. De plus, ce composé est très inflammable, il peut prendre feu par simple broyage à l'air dans un mortier.

Pour calculer les rendements des manipulations effectuées avec les borohydruures, nous avons supposé le borohydruure de lithium pur. Pour être certains de ne pas surestimer les taux de conversion des borohydruures de potassium et de sodium, nous avons admis que le premier titrait 95% et le second 90%.

III - APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE.

Pour effectuer les manipulations soit en solution à l'ébullition, soit sans solvant, nous avons utilisé l'appareil A représenté par la figure 2. Il comprend :

- un ballon réactionnel (a) de 500 cm³ placé sur une plaque chauffante et surmonté d'un réfrigérant à eau.
- une colonne de Vigreux (b) refroidie par un mélange carboglace-acétone.
- un tube barométrique de sécurité (c)
- un piège (d) refroidi par un mélange carboglace-acétone.
- un piège (e) refroidi par de l'air liquide.
- un tube barométrique (f) servant de soupape à dégagement dans les manipulations effectuées à pression atmosphérique.
- un ballon de 2,5 l (g) permettant de récupérer les gaz contenus dans le piège (e) en fin de manipulation.
- un appareil servant à régler la pression dans les manipulations effectuées sous pression réduite. Celui-ci comprend un manomètre, un robinet à pointeau (h) relié à une pompe à palettes et une fuite réglable (i). Cet appareil a de plus un vo-

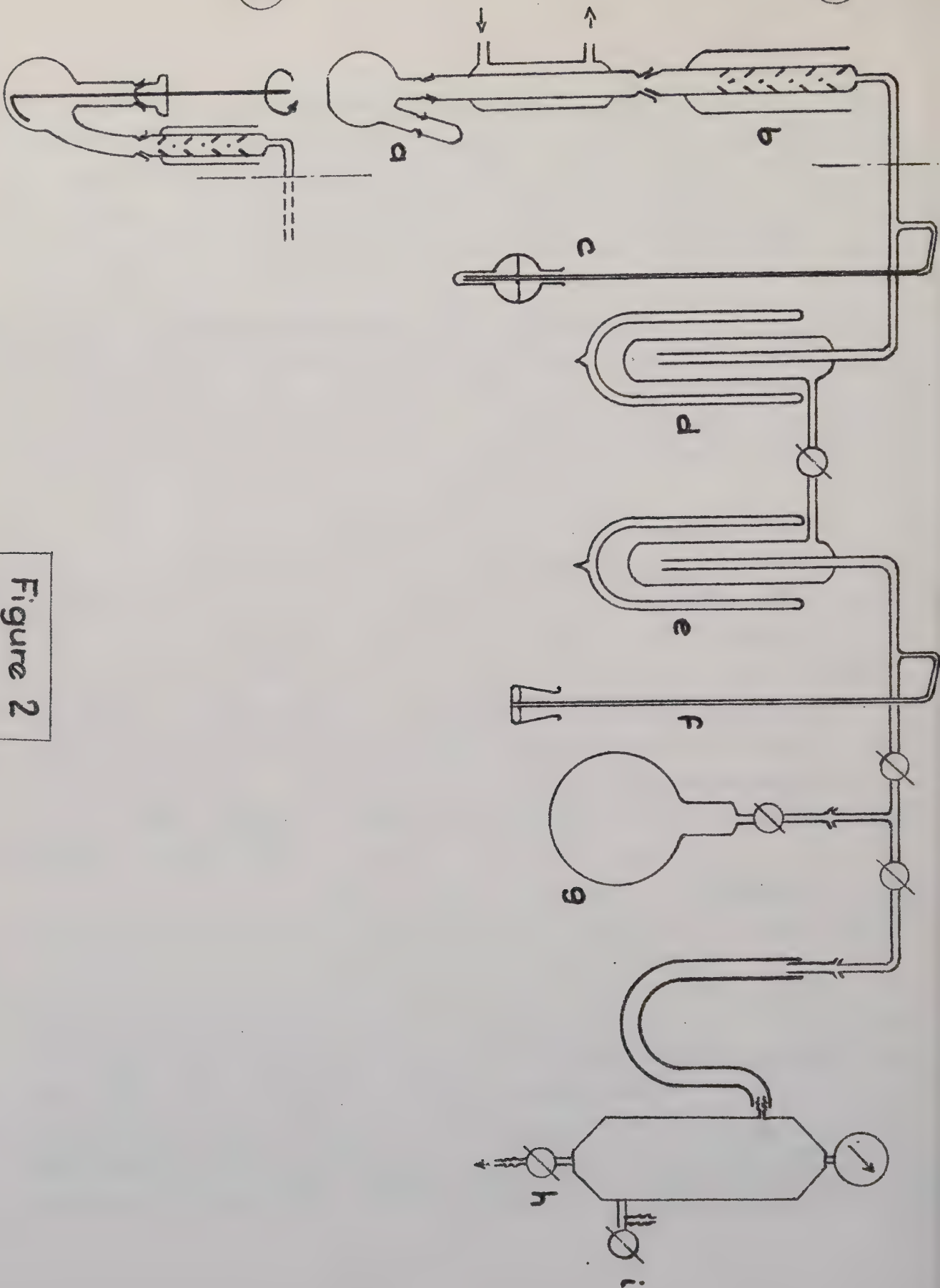


Figure 2

lume intérieur important, ce qui permet d'éviter des variations trop brusques de pression quand on manipule le robinet (h).

L'appareil B de la figure 2, muni d'un agitateur mécanique, a été utilisé pour les manipulations effectuées à la pression atmosphérique, mais à une température inférieure à la température d'ébullition. Il est surmonté d'une colonne de Vigreux contenant un mélange carboglace-acétone.

Les robinets et rodages sont lubrifiés avec la graisse Voltalef 9C.

Avant utilisation, l'appareil est mis sous vide et séché à l'aide d'un chalumeau ; pendant l'introduction des réactifs et du solvant, on y fait circuler un courant d'azote.

Après réaction, on trouve un mélange d'acide iodhydrique et de diborane dans le piège (e). Ce piège est ensuite ramené à la température ordinaire et son contenu est condensé à la température de l'air liquide dans des ballons de 2,5 l dans lesquels on a mis éventuellement un peu de mercure. L'analyse des mélanges gazeux ainsi obtenus et l'élimination de l'acide iodhydrique qu'ils contiennent sont décrites aux chapitres III et IV.

Quand la manipulation a été effectuée en présence de solvant, le triiodure de bore formé reste en solution dans le ballon réactionnel (a). Le piège (d) contient de l'acide iodhydrique, des traces de solvant, d'iode et parfois de monoiododiborane, lequel est caractérisé par son spectre infra-rouge (voir chapitre VI).

Si la manipulation a été effectuée en l'absence de solvant, on trouve dans le piège (d) de l'acide iodhydrique, de l'iode, du monoiododiborane et des traces de triiodure de bore. La quasi totalité du triiodure de bore formé reste dans le ballon (a) où on peut le récupérer par dissolution dans de l'heptane.

IV - DOSSAGE, PURIFICATION ET STOCKAGE DU TRIIODURE DE BORE.

Pour déterminer les rendements en triiodure de bore, on filtre à l'abri de l'humidité le solvant pour éliminer le borohydrure n'ayant pas réagi et l'halogénure alcalin formé, puis on distille le solvant sous pression réduite à l'aide de l'appareil représenté figure 3. Il comprend un ballon (a) contenant le triiodure de bore dissous dans le solvant, et un second ballon (b) placé dans le mélange carboglace-acétone et en communication avec une trompe à eau par l'intermédiaire d'un tube contenant du chlorure de calcium. Par chauffage, le solvant passe dans le ballon (b), le triiodure de bore reste dans le ballon (a). On sépare ensuite les deux parties de l'appareil en (c) et on porte le triiodure de bore sous vide à l'aide d'une pompe à palettes. Après avoir placé le ballon (a) dans le mélange carboglace-acétone pour éviter à la fois une élévation importante de température, et des surpressions dues à la formation d'acide iodhydrique, on y fait pénétrer lentement environ 400 cm³ d'eau. Il se produit la réaction :



à laquelle correspond une variation d'enthalpie (44)
 $\Delta H = - 61 \text{ kcal mole}^{-1}$.

Après que l'appareil ait été agité à la température ordinaire pour que l'acide iodhydrique soit totalement dissous, on dose par la soude d'abord l'acide iodhydrique en présence de rouge de méthyle, puis l'acide borique en présence de mannitol et de phénolphthaléine.

Le rapport des concentrations ainsi déterminées est toujours égal à trois à moins de 1 % près. La solution est souvent légèrement colorée par des traces d'iode contenues initialement par le triiodure de bore. Il n'y a en général que des quantités très faibles d'iode, car une ou deux gouttes de thio-

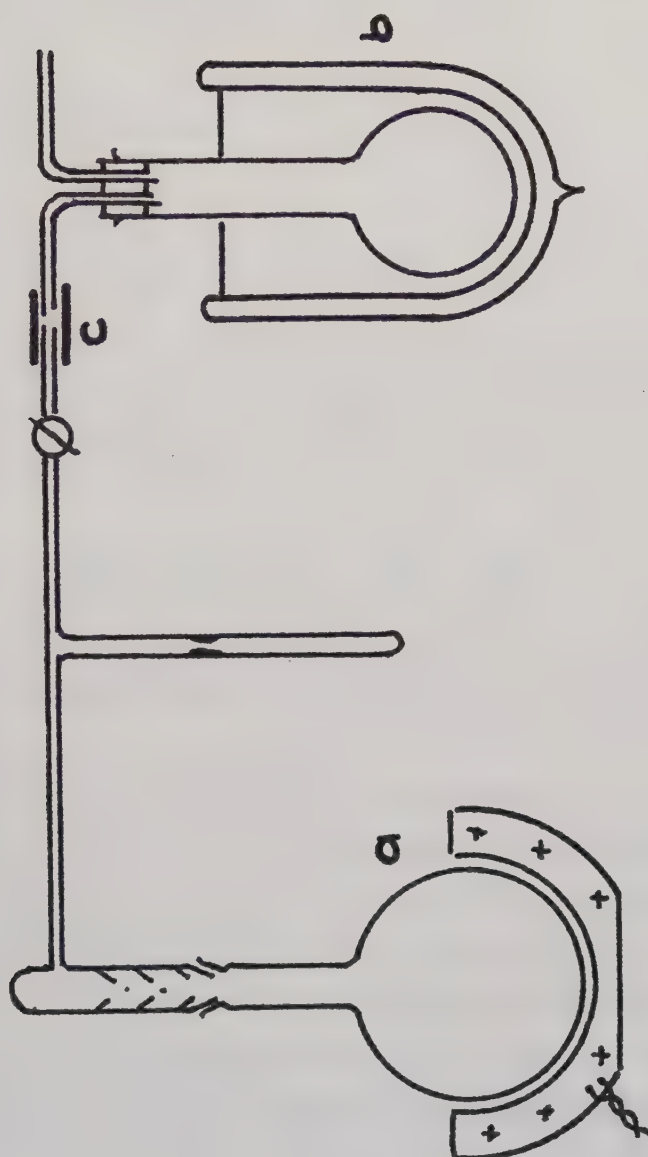


Figure 3

sulfate H_2SO_4 suffisent à décolorer l'ensemble de la solution.

L'appareil représenté figure 3 peut être utilisé également pour récupérer le triiodure de bore. Après avoir éliminé le solvant et fait le vide à l'aide d'une pompe à palettes, on chauffe entièrement l'appareil au moyen d'un chalumeau, sauf l'ampoule (d), dans laquelle le triiodure de bore vient alors se condenser, et qu'il suffit ensuite de sceller.

Pour obtenir du triiodure de bore presque blanc, il faut laisser séjourner la solution sur de la tournure de cuivre pendant plusieurs jours avant distillation. De même, on peut éliminer l'iode contenu dans le solvant après distillation. Ce dernier peut alors être utilisé à nouveau, après filtration et déshydratation par action du sodium.

Il est cependant préférable, pour éliminer totalement l'iode du triiodure de bore, de faire passer celui-ci à l'état vapeur sur de la tournure de cuivre chauffée entre 150 et $200^\circ C$ à l'aide d'un appareillage analogue à celui représenté par la figure 12.

Le triiodure de bore étant très hygroscopique, il faut le manipuler en évitant tout contact avec l'humidité. Les ampoules scellées le contenant sont conservées à l'obscurité, car il se décompose lentement à la lumière avec libération d'iode qui le colore en rose.

Il serait possible d'éliminer l'iode contenu dans l'iodure de bore à l'aide d'autres métaux que le cuivre, par exemple l'étain (35).

V - ETUDE DES REACTIONS ENTRE L'IOLE EN SOLUTION DANS L'HEXANE, L'HEPTANE OU L'OCTANE, ET LES BOROHYDRURES ALCALEINS.

Dans ce qui suit, d'une part il est tenu compte des résultats de l'analyse préalable des borohydrures de potassium et de sodium dans le calcul de leurs taux de conversion, d'autre part les poids de borohydrure indiqués correspondent au produit brut et sec.

Pour les manipulations effectuées à l'ébullition, les résultats sont reproductibles à 2 ou 3 % près. Les écarts sont essentiellement dus au mode de chauffage.

A - BOROHYDRURES DE POTASSIUM.

Différents facteurs ont été étudiés :

Influence de la pression (à laquelle est liée la température de la réaction)

On opère à l'ébullition avec :

- 15 g de KBH_4
- 90 g d'iode
- 200 cm³ de n - heptane.

Les quantités de réactifs et de solvant sont voisines de celles utilisées par Renner (23).

Ces réactions semblaient toutes terminées après environ trois heures, mais le chauffage a toujours été maintenu de six heures à sept heures trente minutes afin d'être certain d'avoir une réaction totale.

Solvant utilisé : n - heptane.

(Pression en cm de Hg :	75	50	29,7	20	10,6	)
(Taux en % de conversion :						)
(du KBH_4 en B_2H_6 :	27,4	44,6	57,8	77,7	65,4	)
(Taux en % de conversion :						)
(du KBH_4 en BI_3 :	18,1	10,6	7,26	5,95	4,32	)
(Taux de conversion total						)
((B_2H_6 + BI_3) :	45,5	55,2	65,1	83,6	69,7	)
(:						)

Ces résultats sont représentés par les courbes de la figure 4 où sont portées en abscisse les pressions exprimées en cm de mercure, en ordonnées les taux de conversion exprimés en %.

(1) représente le taux de conversion du borohydruure en triiodure de bore,

(2) représente le taux de conversion du borohydruure en diborane,

(3) représente la somme de ces deux taux de conversion.

La diminution des taux de conversion indiquée par le tableau ci-dessus, lorsque la pression passe de 20 à 10 cm de mercure, est due au fait qu'une quantité importante d'iode se dépose sous basse pression dans le réfrigérant à eau.

D'autre part, une manipulation arrêtée au bout de 37 mn sous une pression de 27,5 cm de mercure, a conduit à un taux de conversion du borohydruure en diborane de 32,8 %. La moitié du diborane est donc produite pendant la première demi-heure.

Influence du solvant :

Quelques essais effectués dans les conditions précédentes, mais en remplaçant le n - heptane par le n - hexane ou par l'octane, ont montré d'après les résultats ci-dessous et le

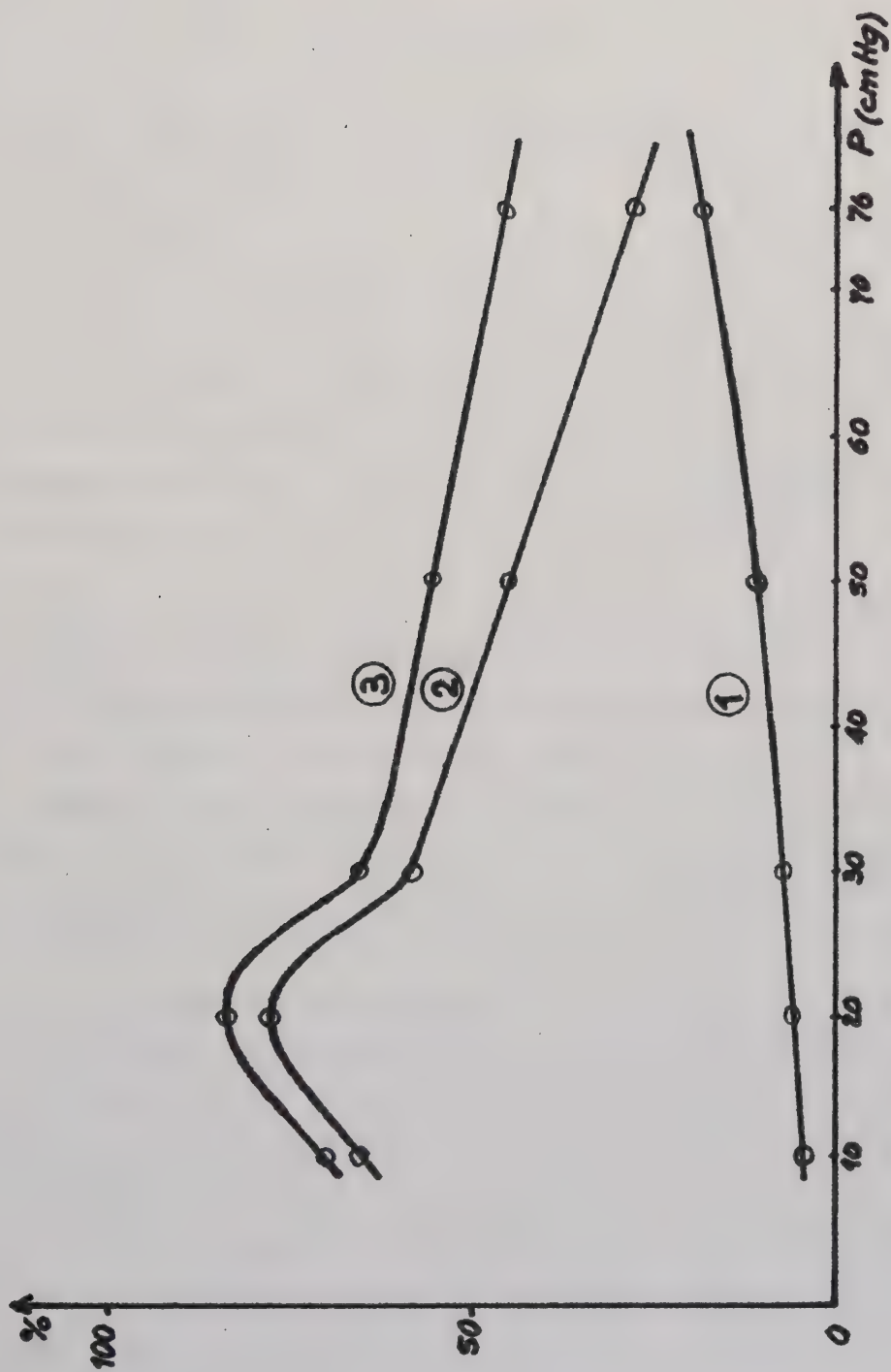


Figure 4

tableau précédent, que le changement de solvant avait une légère influence sur les rendements. Les vitesses de réaction croissent quand on passe d'un hydrocarbure à son homologe supérieur.

(Pression en :	45	48	75	100	10
(cm de Hg :					
(Solvant utilisé :	Hexano	Hexano	Octane	Octane	Octane
(Taux en % de :					
(conversion du :	33,4	45,6	55,7	57,8	32,2
(KBH_4 en B_2H_6 :					
(Taux en % de :					
(conversion du :	14,7	5,86	14,2	-	4,25
(KBH_4 en BI_3 :					
(Taux de con - :	48,1	50,9	39,9	-	36,7
(version total :					

Remarques :

1 - avec l'octane, une quantité d'iode plus importante qu'avec l'heptane va se déposer dans le réfrigérant.

2 - au cours des premiers essais, nous avions utilisé de l'octane "de pétrole" du commerce ; la présence dans ce solvant d'impuretés limite les rendements en triiodure de bore. Nous avons obtenu des résultats reproductibles en employant de l'octane récupéré de manipulations précédentes, distillé et séché.

En opérant à température constante (20° C) et sous la pression atmosphérique, les rendements sont améliorés lorsqu'on passe de l'hexane à l'heptane. Les taux de conversion figurant ci-dessous sont inférieurs à ceux résultant de manipulations effectuées à l'ébullition. La formation de l'iodure de bore est alors favorisée par rapport à celle du diborane.

Température : 50° C

(Solvant utilisé	: Hexane	: Heptane
(Tension de vapeur calculée du solvant en cm de mercure	: 69,2	: 14,09
(Durée de chauffage	: 1h 55 mn	: 9h 30 mn
(Taux en % de conversion du KBH_4 en B_2H_6	: 4,09	: 8,5
(Taux en % de conversion du KBH_4 en BI_3	: 8,94	: 15,1
(Taux de conversion total	: 13,0	: 23,6

Influence des quantités de réactifs et de solvant.

Nous avons effectué un certain nombre de manipulations à l'ébullition sous pression atmosphérique. Leurs résultats sont représentés dans le tableau V.

Les résultats des huit premières manipulations montrent que :

1 - pour des quantités constantes de borohydrure et de solvant, le rendement en triiodure de bore croît avec la quantité d'iode mise en jeu, alors que le rendement en diborane passe par un maximum. (manipulations 2, 1 et 3).

2 - les poids d'iode et de borohydrure restant dans un rapport constant, le rendement en diborane varie dans le même sens que la quantité de solvant, alors que le taux de conversion du borohydrure en triiodure de bore semble passer par un maximum (manipulations 4, 5, 1 et 6).

3 - Le poids d'iode et le volume de solvant restant constants, le poids de triiodure de bore et le volume de diborane formés croissent avec la quantité du borohydrure utilisée (manipulations 7, 1 et 8). Cette augmentation est plus favorable à la

formation de diborane qu'à celle de triiodure de bore, le rapport des deux taux de conversion prenant les valeurs 1,42 ; 1,51 et 1,62.

De plus nous avons remarqué que :

1 - Le fait d'arrêter le chauffage pendant une longue durée, 1h 30 après le début de la réaction, favorise la formation de triiodure de bore au détriment de celle de diborane. (manipulation 10).

2 - si on ajoute le borohydruure par fractions successives en cours de réaction, le rendement en triiodure de bore augmente, alors que la quantité de diborane formé diminue (manipulation 11).

3 - la réaction terminée, si on ajoute de nouvelles quantités soit d'iode, soit de borohydruure, on ne remarque pratiquement pas de nouveau dégagement d'hydrogène et les rendements ne sont guère modifiés (manipulations 12 et 13). Pendant ces réactions ont été effectués des arrêts de chauffage qui ont provoqué la formation de quantités relativement importantes de triiodure de bore.

Influence de l'acide iodhydrique et de l'iodure de bore.

En partant de 15 g de KBH_4 , 90 g d'iode, 200cm³ d'heptane et en opérant à la pression atmosphérique et à l'ébullition nous avons employé deux méthodes pour essayer de mettre en évidence l'influence de l'acide iodhydrique qui possède une solubilité importante dans le solvant.

D'une part, en arrêtant le chauffage toutes les quinze minutes, et en portant le mélange réactionnel à 0° C sous pression réduite, on élimine une partie importante de l'acide iodhydrique dissous. Les taux de conversion obtenus sont alors de 35,4 % pour le diborane et de 25,7 % pour le triiodure de

	1	2	3	4	5	6	7	8	9*	10	11	12	13
Poids d'iode exprimé en g	90	50	120	24	48	126	90	92	90	137	90	90	90+30
Poids de KBH_4 exprimé en g	15	15	15	4	8	20,8	8	30,6	4	15	4+8+8	15+6	15
Volume de solvant en cm^3 (n-heptane)	200	200	200	380	200	200	190	200	200	300	200	200	200
Volume de B_2H_6 formé, ramené dans les condi- tions normales exprimé en cm^3	813	488	506	355	568,5	615	546	1323	246	617	293,5 +28 +0	658 +12,7 +1	782 +18,4
Taux en % de conversion de KBH_4 en B_2H_6	27,4	16,5	17,1	45	36	15	34,5	21,8	31,2	20,8	37,2 +1,7 +0	22,2 +1	26,3 +0,6
Poids de triiodure récupéré exprimé en g	18,72	5,47	29,22	1,565	12,03		13,38	24,0		39,1	27,1	26,8	25,2
Taux en % de conversion de KBH_4 en BI_3	18,1	5,29	28,3	5,68	21,3		24,2	11,35		37,8			24,2
Taux de conver- sion total	45,5	21,8	45,4	50,7	57,3		58,7	33,1		58,6			51,1

*(9) a été arrêtée après 1 h 25 mn.

bore, soit au total 59,9 % après avoir porté à l'ébullition le mélange réactionnel pendant 5h 40 mn. La réaction est alors terminée. Nous constatons que le rendement global a légèrement augmenté.

D'autre part, nous avons en début de manipulation saturé en acide iodhydrique le mélange réactionnel porté à - 80° on obtient :

	:	1	:	2	)
(-----)	:	-----	:	-----	)
(Taux en % de conversion de KBH_4 en B_2H_6 :	13	:	16,2	)	
(-----)	:	-----	:	-----	)
(Taux en % de conversion de KBH_4 en BI_3 :	22,8	:	25,1	)	
(-----)	:	-----	:	-----	)
(Taux en % de conversion total	35,8	:	41,3	)	
(-----)	:	-----	:	-----	)

Les deux types de manipulations permettent de conclure que la présence d'acide iodhydrique diminue le taux de conversion global. Si la première méthode ne donne aucun résultat sur la répartition des rendements perturbés par les arrêts de chauffage, la seconde indique que la formation de triiodure de bore se trouve favorisé au détriment de celle de diborane.

Par ailleurs le triiodure de bore possède une influence néfaste sur la réaction. En effet, si après avoir introduit 15 g de triiodure de bore dans le ballon réactionnel, on effectue la manipulation à l'ébullition sous la pression normale avec 200 cm³ d'heptane, 90 g d'iode et 15 g de borohydrure, les taux de conversion du borohydrure sont de 12,8 % en diborane et de 10 % environ en triiodure de bore.

B - BOROHYDRURE DE SODIUM.

Les résultats suivants ont été obtenus avec du borohydrure titrant 90 %, 90 g d'iode en solution dans 200 cm³ de n - heptane, en opérant à l'ébullition sous pression normale.

(Poids de borohydure utilisé en	:	:	:
(grammes	:	9,37	: 10,5
(-----	-----	-----	-----
(Taux en % de conversion de	:	28,0*	: 1,34
(NaBH_4 en B_2H_6	:		
(-----	-----	-----	-----
(Poids de BI_3 récupéré en grammes	:	25,7	: 25,8
(-----	-----	-----	-----
(Taux en % de conversion du borohydure:	:	28,0	: 26,3
(en BI_3	:		
(-----	-----	-----	-----

* Les gaz n'ont pas été analysés par chromatographie.

On déduit de ces chiffres que le rendement en diborane est faible, ce qui pourrait s'expliquer par la présence d'une quantité importante d'impuretés dans le borohydure et qu'il se forme des quantités de triiodure de bore voisines de celles obtenues avec le borohydure de potassium.

C - BOROHYDRURE DE LITHIUM.

(Poids d'iode en g.	:	90	:	90	:	90	:	92	:	76
(-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
(Poids de LiBH_4 en g.	:	6	:	6	:	6	:	6,6	:	4,8
(-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
(Solvant utilisé	:	Heptane	:	Heptane	:	Heptane	:	Hexane	:	Hexane
(-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
(Volume de solvant en cm^3	:	200	:	200	:	200	:	200	:	200
(-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
(Pression	:	Atmos-	:	Atmos-	:	20 cm	:	Atmos-	:	Atmos-
(-----	-----	phérique	-----	phérique	-----	de Hg	-----	phérique	-----	phérique
(-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
(Taux en % de conversion	:	6,35	:	8,2	:	31,7	:	18	:	21,4
(de LiBH_4 en B_2H_6	:		:		:		:		:	
(-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
(Taux en % de conversion	:	33,8	:	41,6	:	30,65	:	35,2	:	41,2
(de LiBH_4 en BI_3	:		:		:		:		:	
(-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
(Taux de conversion total:	:	40,1	:	49,8	:	62,3	:	53,2	:	62,6
(-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Les résultats ci-dessus sont obtenus à l'ébullition à reflux.

Il apparaît que :

1 - les rendements en triiodure de bore sont supérieurs à ceux obtenus à partir des deux autres borohydrures.

2 - les taux de conversion en diborane du borohydrure de potassium sont supérieurs à ceux du borohydrure de lithium, et la nature du solvant possède une influence plus marquée que lors de l'emploi du borohydrure de potassium.

3 - en opérant sous pression réduite, la formation du diborane est favorisée, en partie au détriment de celle du triiodure de bore.

D'autre part, après avoir laissé réagir 5 g de borohydrure avec 90 g d'iode en solution dans le n - hexane pendant 22 heures, le système d'agitation ayant fonctionné pendant 9h 30 mn, nous avons récupéré 277 cm³ de diborane, ce qui correspond à un taux de conversion de 3 %.

A la suite d'une manipulation identique ayant duré 48 h dont 20 h avec agitation, il s'est formé 35,8 g de triiodure de bore (taux de conversion 36,1 %).

Donc, même à la température ordinaire, le taux de conversion du borohydrure de lithium en diborane n'est pas négligeable, mais la réaction est très lente.

D - ACTION DU DIBORANE SUR L'IODE.

Afin d'essayer d'obtenir des indications complémentaires sur la réaction que nous étudions, nous avons fait barboter du diborane dans de l'iode en solution dans le n - hexane à l'ébullition et à pression atmosphérique.

Nous avons utilisé l'appareillage A représenté par la figure 2. Le diborane a été envoyé dans le ballon réactionnel (a) par une tubulure latérale en utilisant le dispositif de la figure 6.

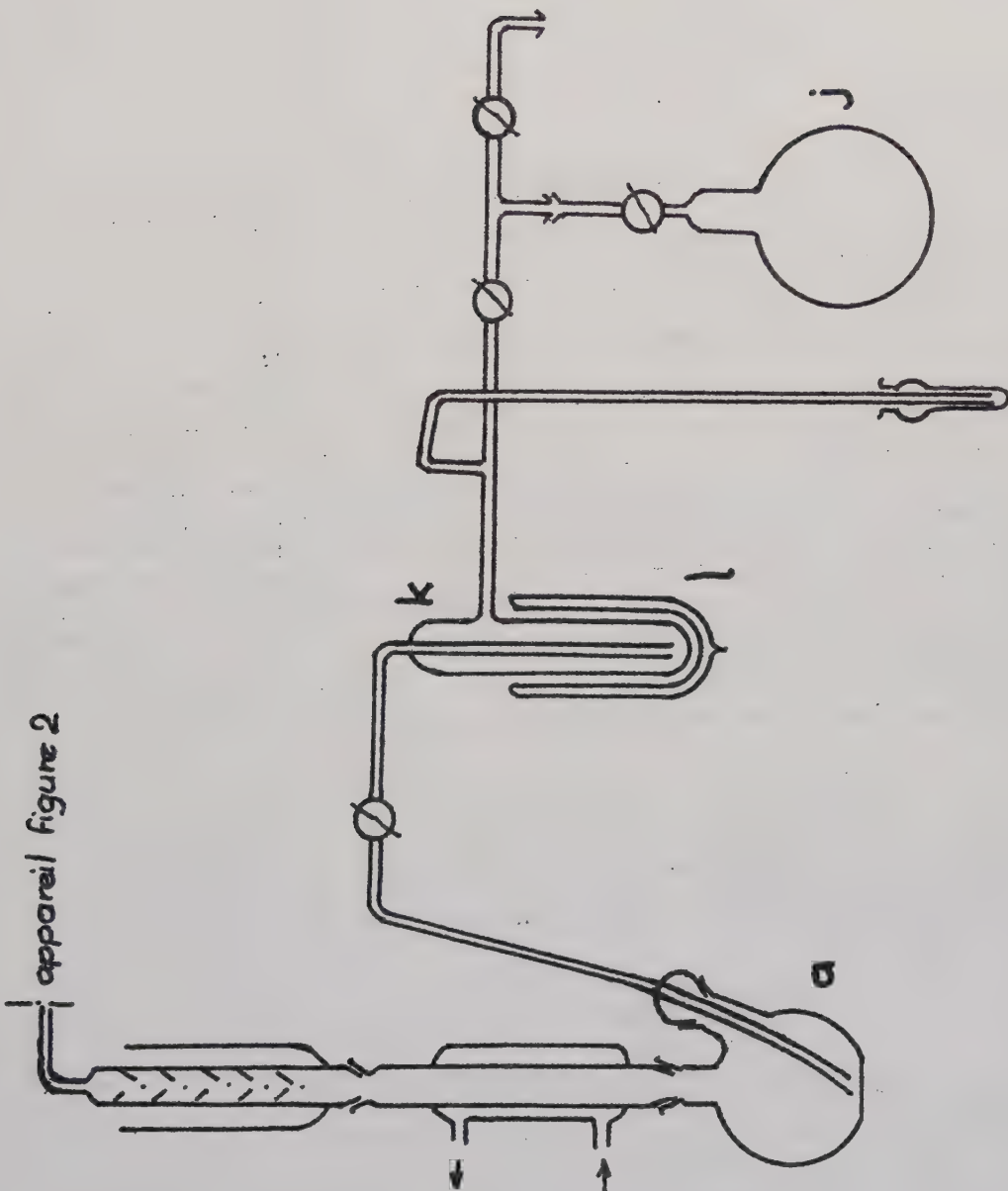


Figure 6

Le diborane initialement contenu dans le ballon (j) est condensé dans le piège (k) maintenu dans de l'air liquide. Quand on retire le vase de Dewar (l), le diborane revient lentement à la température ordinaire, et dès que le tube barométrique de sécurité indique la pression atmosphérique, on laisse barboter le gaz dans la solution d'iode. En fin de manipulation on balaie l'appareil par un courant d'hydrogène pour entraîner le diborane.

Le triiodure de bore formé a été isolé et dosé par la méthode décrite précédemment.

Résultat :

(		:	)
(	Volume de diborane employé	:	1700 cm ³
(	-----	:	-----
(	Poids d'iode	:	60 g
(	-----	:	-----
(	Volume de solvant (n-hexane) utilisé	:	150 cm ³
(	-----	:	-----
(	Temps de passage	:	1h 30 mn
(	-----	:	-----
(	Taux de conversion du diborane en triiodure de bore	:	14,5 %
(		:	)

Bien que le barbotage du gaz dans la solution ait été irrégulier, ceci montre cependant que le diborane réagit dans ces conditions sur l'iode pour donner du triiodure de bore.

B - DISCUSSION.

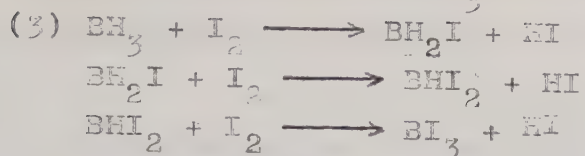
Klanberg et Kohlschütter (37) admettent le mécanisme suivant :



réaction suivie d'une dimérisation du radical BH_3 :



ou de la réaction de BH_3 avec l'iode :



Ces auteurs indiquent de plus que la réaction (2) n'a pratiquement pas lieu, puisqu'ils ne notent que la formation de traces de diborane.

D'autres mécanismes semblent possibles, c'est pourquoi nous ne pouvons pas nous prononcer avec certitude sur la validité de cette hypothèse. Cependant, si on l'admet, on peut en déduire les résultats expérimentaux suivants :

1 - en jouant sur les conditions expérimentales, on peut favoriser les réactions (1) et (2), ce qui, parallèlement, limite les réactions (3).

2 - la réaction (1) est probablement réversible, puisqu'elle a lieu de façon plus importante quand on favorise l'élimination de l'acide iodhydrique. Celui-ci semble susceptible de réagir sur le borohydrure quand sa pression partielle devient élevée, puisque Klanberg et Kohlschütter (37) ont obtenu du diborane en faisant réagir de l'acide iodhydrique sur du borohydrure de lithium en suspension dans le n-hexane. On pourrait expliquer ainsi les différences de rendements obtenus en opérant dans l'heptane ou dans l'hexane à 50° C sous la pression atmosphérique car on peut supposer que l'acide iodhydrique est plus soluble dans le premier que dans le second hydrocarbure, qui a une tension de vapeur plus élevée.

3 - la réaction (2) a toujours lieu de façon importante et peut se comporter comme une réaction réversible, puisque le diborane réagit sur l'iode dans ces conditions opératoires. Ceci expliquerait assez bien que des arrêts de chauffage en cours de manipulations effectuées à reflux favorisent la formation de

triiodure de bore, le diborane s'éliminant alors moins bien du milieu réactionnel.

4 - les réactions (2) et (3) ont probablement lieu en solution, puisque le diborane est soluble dans l'hexane.(52).

5 - on a pu constater un dégagement important d'hydrogène dans toutes les réactions. Nous avons montré (voir chapitre V), qu'à l'état gazeux, l'acide iodhydrique réagissait sur le diborane. On peut donc admettre qu'il est susceptible de réagir en partie à la place de l'iode dans les réactions (3) avec formation d'hydrogène.

6 - l'étude systématique effectuée sur le borohydrure de potassium a montré que la présence du triiodure de bore gênait la réaction (1). De plus, la transformation du borohydrure n'est jamais totale et les quantités de produits obtenus, en particulier du diborane, varient dans le même sens que l'excès de borohydrure. On peut expliquer ceci de la façon suivante : tant que la solution ne contient pas une quantité importante d'acide iodhydrique, la réaction (1) est d'autant plus rapide que la quantité de borohydrure au contact de la solution est grande. Alors que la réaction (2) est très rapide, (45,46), les réactions entre d'autre part l'iode solide ou l'acide iodhydrique gazeux, et d'autre part le diborane, sont lentes. (voir chapitre V). Si on suppose qu'il en est ainsi du processus (3), la quantité de diborane s'éliminant de la solution est d'autant plus grande que la réaction (1) est rapide. Le rendement global de la réaction sera alors favorisé, car il se formera moins de triiodure de bore, et il y aura peut-être aussi moins d'acide iodhydrique présent dans la solution.

Les différences observées avec les trois borohydrures, concernant les rendements et la répartition de ces derniers, s'expliqueraient alors facilement en considérant que la réaction

(1) n'a pas la même vitesse quand on passe d'un borohydrure à un autre.

7 - en opérant sous pression réduite à l'ébullition, on diminue les teneurs en acide iodhydrique et en diborane dans la solution, ce qui favorise les réactions (1) et (2). Le mode de chauffage intervient pour la même raison.

8 - la réaction (3) est favorisée si on augmente la concentration en iode.

Remarques :

1 - il reste à déterminer la raison pour laquelle la présence de triiodure de bore gêne la réaction (1).

2 - il est possible que le mécanisme réel soit plus complexe, car d'autre part, il se forme des traces de monoiodo-diborane qui pourrait intervenir dans la formation de triiodure de bore. Nous avons cependant pu rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux.

VI - ACTION DE L'IODE SUR LE BOROHYDRURE DE POTASSIUM
EN L'ABSENCE DE SOLVANT.

A - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Un mélange solide constitué par 90 g d'iode et 15 g de borohydrure de potassium finement pulvérisé a été placé dans le ballon réactionnel (a) de l'appareil A représenté par la figure 2. Nous avons pu constater que la réaction était très lente tant que la température restait inférieure à 25° C. Il se forme alors du diborane suivant l'équation globale :



Après avoir laissé séjourner les réactifs à 20° C environ pendant 24 h, nous avons obtenu les résultats suivants :

(	:	)
(Volume de diborane formé, mesuré dans les	:	57 cm ³
(conditions normales	:	)
(-----)	(-----)	(-----)
(Volume d'acide iodhydrique formé, mesuré	:	123 cm ³
(dans les conditions normales	:	)
(-----)	(-----)	(-----)
(Taux de conversion du borohydruure en	:	1,9 %
(diborane	:	)
(	:	)

Il n'est pas possible de vérifier directement s'il se forme du triiodure de bore dans ces conditions opératoires. Cependant d'après le dégagement d'hydrogène qui a été presque inexistant, et le volume d'acide iodhydrique récupéré, on peut affirmer qu'il n'a pu s'en former qu'en quantité infime.

Si on opère de façon à élever très progressivement la température du ballon réactionnel (a) à l'aide d'un bain-marie, la réaction démarre avec violence dès 25 à 30°C. Elle dure alors dix à quinze minutes et nous n'avons pas pu la modérer, même en remplaçant le bain-marie par un mélange eau-glace. Au cours de la réaction, un liquide rouge qui pourrait être un mélange de monoiododiborane et d'iode rétrograde dans le réfrigérant à eau, et une partie importante de l'iode vient de condenser dans le piège (d). Il n'est donc guère possible d'obtenir des résultats reproductibles. Le dégagement gazeux étant très rapide, il est préférable, pour condenser tout le diborane, de disposer deux pièges identiques à (e) et refroidis par de l'air liquide.

En partant de 15 g de borohydruure et 90 g d'iode, nous avons obtenu les résultats de la page 33. On peut faire, concernant ces résultats, les remarques suivantes :

- le taux de conversion total du borohydruure est du même ordre que dans les réactions effectuées en présence de solvant à l'ébullition et à pression atmosphérique.

- le rendement en triiodure de bore est très faible, le rendement en diborane est important.

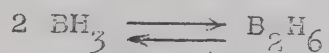
- il s'est formé du monoiododiborane en quantité mesurable.

(Poids de triiodure de bore formé	:	3,71 g	)
(Taux de conversion du borohydrure en triiodure de bore	:	3,65 %	)
(Volume de monoiododiborane formé mesuré dans les conditions normales	:	21 cm ³	)
(Taux de conversion de KBH_4 en $\text{B}_2\text{H}_5\text{I}$	:	0,71 %	)
(Volume de diborane formé mesuré dans les conditions normales	:	1466 cm ³	)
(Taux de conversion de KBH_4 en B_2H_6	:	49,5 %	)
(Taux de conversion total du borohydrure	:	53,9 %	)

E - ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA REACTION.

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature l'énergie libre de formation du borohydrure de potassium.

Si on admet que le mécanisme réactionnel est le même que dans les réactions effectuées en solution, et puisque la réaction :



est très rapide (45, 46), on peut considérer que le triiodure de bore formé provient des réactions entre l'iode ou l'acide iodhydrique d'une part et le diborane d'autre part. Nous avons calculé les variations d'énergie libre à 25° C correspondant aux deux réactions :



L'énergie libre de formation du triiodure de bore à l'état solide a été calculée à partir de son enthalpie de formation (29) $\text{H}_{298}^\circ = -10,1$ kcal, de l'entropie du triiodure de bore gazeux, $\text{S}_{298}^\circ = 83,525$ cal deg⁻¹ mole⁻¹, et de sa chaleur de sublimation (29) $15,54$ kcal deg⁻¹ mole⁻¹.

On obtient ainsi $\text{G}_{298}^\circ = -19,4$ kcal mole⁻¹.

Les autres valeurs sont déduites du tableau ci-après :

	HI gaz	H ₂ gaz	B ₂ H ₆ gaz	I ₂ solide
$-\Delta\text{H}_{298}^\circ$ en kcal mole ⁻¹	- 6,2	0	7,53	0
Référence	47		49	
S_{298}° en cal. deg ⁻¹ mole ⁻¹	49,4	31,21	55,34	27,9
Référence	48	48	50	48
$\Delta\text{F}_{298}^\circ$	- 8,5	- 9,3	- 19,78	- 8,3
Référence			51	

Pour la réaction (1), nous aurons :

$$\Delta\text{H}_{298}^\circ = + 24,5 \text{ kcal} \quad \Delta\text{F}_{298}^\circ = - 20,2 \text{ kcal}$$

et pour la réaction (2) :

$$\Delta\text{H}_{298}^\circ = - 49,9 \text{ kcal} \quad \Delta\text{F}_{298}^\circ = - 24 \text{ kcal.}$$

Il est à noter que pour le diborane, nous avons adopté $\Delta\text{F}_{298}^\circ = - 19,78$, valeur indiquée par Hough, Edwar et Mc Elroy(51) plutôt que la valeur calculée à partir de l'entropie et de la

chaleur de formation de ce composé.

En assimilant les gaz à des gaz parfaits, nous aurons, pour la réaction (1) à l'équilibre :

$$\frac{p_{HI}^6}{p_{B_2H_6} p_{H_2}^6} = 7,5 \cdot 10^{14} \text{ et, pour la réaction (2) :}$$

$$\frac{p_{H_2}^6}{p_{B_2H_6} \cdot p_{HI}^6} = 3,8 \cdot 10^{17}$$

Les valeurs des constantes K ont été calculées à l'aide de la relation $\Delta F_T^\circ = - RT \log K$.

A l'aide de ces deux relations, on peut vérifier facilement par des exemples numériques que la transformation du diborane en triiodure de bore devrait être pratiquement totale en présence d'un excès d'iode. D'autre part, une partie très importante de l'acide iodhydrique formé au cours de la réaction (1) devrait réagir à son tour suivant la réaction (2). Ceci est conforme aux résultats expérimentaux relatés au chapitre V, cependant si l'iode ou l'acide iodhydrique ne sont pas en excès, il se forme alors des quantités importantes de monoiododiborane.

L'étude thermodynamique ci-dessus a permis de montrer que le rendement élevé en diborane, constaté dans les manipulations effectuées en l'absence de solvant, ne devrait être dû qu'à des considérations de cinétique. Elle a permis de conclure que l'acide iodhydrique pouvait intervenir dans la formation du triiodure de bore. Ceci tend à justifier l'hypothèse émise au paragraphe précédent concernant les manipulations effectuées en présence de solvant, suivant laquelle l'acide iodhydrique pouvait réagir en partie à la place de l'iode dans les réactions (3).

VII - CONCLUSION.

Le travail effectué a permis de déterminer les conditions les plus favorables à la formation du diborane ou à celle

du triiodure de bore.

Nous avons pu montrer l'influence de plusieurs facteurs, mais la complexité des phénomènes observés ne nous a permis que d'en donner une explication hypothétique. Par action de l'iode en solution dans l'heptane sur le borohydrure de potassium, il nous a été possible de préparer des quantités très importantes de triiodure de bore et de diborane, nécessaires pour poursuivre notre travail.

CHAPITRE II

Préparation du diborane par action du brome sur le borohydrure de potassium.

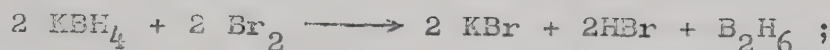
I - GENERALITES

Il nous a semblé intéressant d'étudier l'action du brome sur le borohydrure de potassium et de la comparer à celle de l'iode dans les mêmes conditions opératoires.

Quand nous avons entrepris ce travail, nous n'avions connaissance que d'une publication de Klanberg et Kohlschütter (37) qui indiquaient que le brome liquide ou en solution dans le n - hexane est sans action sur le borohydrure de sodium. Récemment, Long et Freeguard ont signalé (38), qu'en opérant en présence de diglyme ou de triglyme avec le même borohydrure, ils obtiennent du diborane.

Nous avons opéré :

- d'une part en l'absence de solvant à la température ambiante ;
l'action du brome peut s'écrire alors :



on note de plus la formation de petites quantités d'hydrogène et de tribromure de bore, ce dernier composé pouvant résulter au moins en partie de l'action du brome sur le diborane.

- d'autre part avec le brome en solution dans le n - heptane ;
les rendements étant alors très mauvais, nous n'avons pas jugé utile de répéter les mêmes essais dans le n-hexane et l'octane.

II - ACTION DU BROME EN L'ABSENCE DE SOLVANT.

A - PARTIE EXPERIMENTALE.

Nous avons utilisé l'appareil A représenté sur la figure 2. Le mode opératoire est le même que celui décrit au chapitre précédent. Toutes les manipulations ont été effectuées à la pression atmosphérique.

Si on place dans le ballon réactionnel du brome et du borohydrure de potassium, la réaction qui est exothermique ne commence à température ambiante qu'après une heure. On observe alors (pendant environ quarante minutes) un léger dégagement d'hydrogène. En fin de réaction, on trouve de l'acide bromhydrique, du brome et du tribromure de bore dans le piège (d) et un mélange d'acide bromhydrique et de diborane dans le piège (e).

Nous avons mis en évidence qu'on se trouve en présence d'un phénomène d'autocatalyse : en effet, si on ajoute du tribromure de bore au mélange hétérogène brome-borohydrure de potassium, la réaction a lieu immédiatement avec d'autant plus de violence que la quantité de tribromure de bore est importante. Nous avons également montré que le tribromure de bore ne réagit pas de façon notable sur le borohydrure de potassium dans ces conditions.

D'autre part, nous avons montré que le tribromure de bore ne réagit que de façon négligeable sur le borohydrure de potassium à la température ordinaire. Pour ceci, nous avons effectué les deux manipulations suivantes ;

	1	2
Poids de KBH_4 en g.	15	15
Poids de BBr_3 en g.	122	110
Durée de chauffage à reflux	3 h	3 h
Volume de diborane récupéré en cm^3	18	16

Il a été impossible d'éviter l'hydrolyse d'une quantité très faible de tribromure de bore en l'introduisant dans le ballon réactionnel. Les petites quantités de diborane formé peuvent donc résulter de l'action de l'acide bromhydrique sur le borohydrure de potassium.

Les rendements en diborane ont été déterminés par analyse chromatographique des mélanges acide bromhydrique-diborane formés au cours des réactions. (voir chapitre III). Ces analyses ont toujours été effectuées dès que les mélanges gazeux étaient ramenés à la température ordinaire, afin qu'ils n'évoluent pas par réaction entre les deux constituants.

Nous avons employé du brome R. P. fourni par la Société Prolab.

Le borohydrure de potassium utilisé est le même que précédemment, il titre donc 95 %, nous en avons tenu compte pour calculer ses taux de conversion en diborane. Les poids de borohydrure indiqués correspondent au produit brut séché sous vide.

	1	2	3	4
Poids de KBH_4 en g.	15	9,18	21	12,5
Poids de brome en g.	99	40,88	100,9	90 + 90
Poids de BBr_3 introduit en g.	0	0	9,1	3,5
Volume de B_2H_6 récupéré en cm^3	2270	1195	1800	2050 + 201
Taux de conversion de KBH_4 en B_2H_6 en %	76,8	66	43,4	83,1 + 8,1

Remarques

1 - Nous avons pu mettre en évidence la formation de quantités très faibles de tribromure de bore - correspondant en général à un rendement inférieur à 1% - . Il se trouve, après qu'on ait fait le vide dans l'appareil en fin de manipulation, mélangé au brome dans le piège (d). Nous l'avons caractérisé à l'état gazeux par son spectre infra-rouge en nous référant aux résultats publiés par Tiensuu (29). Il est très facile de le séparer du brome en faisant réagir le mélange avec du mercure (53).

2 - Le fait de chauffer le mélange de brome et de borohydrure ne modifie pas le déroulement de la manipulation 1.

3 - Pour que les résultats soient reproductibles, et que le rendement en diborane soit maximum, il faut employer un excès de brome afin que tout le borohydrure réagisse. Le faible rendement de la manipulation 3 est dû au fait qu'elle a été rendue violente par la présence d'une quantité importante de tribromure de bore, ce qui a favorisé le départ d'une partie du brome qui est venu se condenser dans le premier piège. Par contre, la manipulation 4, réalisée en utilisant une quantité plus faible de tribromure de bore, a été plus lente ; elle a duré trois heures. De plus, le ballon réactionnel était maintenu à la température ordinaire par circulation d'eau. Il en a résulté un rendement élevé en diborane, rendement qu'il a été possible d'améliorer encore en ajoutant à nouveau du brome après la fin de la réaction.

4 - Le monobromodiborane est susceptible de se former dans nos conditions opératoires. Nous n'avons jamais pu parvenir à le mettre en évidence par étude des spectres infra-rouge (88) des mélanges d'acide bromhydrique et de diborane obtenus.

5 - Les réactions sont moins violentes que celles effectuées avec l'iode en l'absence de solvant.

B - ETUDE THERMODYNAMIQUE.

Ainsi que nous l'avons dit, il ne se forme, au cours des réactions précédentes, que des quantités très faibles de tribromure de bore. Pour en déterminer la raison, nous avons étudié au point de vue thermodynamique les réactions entre le diborane d'une part, et le brome ou l'acide bromhydrique d'autre part, réactions conduisant toutes deux à la formation du tribromure de bore. Nous avons utilisé les données figurant dans le tableau ci-dessous :

	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ en kcal mole ⁻¹	Référence	S_{298} en cal mole ⁻¹ d ^o -1	Référence	ΔG_{298}° en kcal mole ⁻¹	Référence
B ₂ H ₆ (g)	7,53	49	55,34	50	- 19,78	51
Br ₂ (l)	0		36,4	54	- 10,85	
HBr (g)	8,6	47	47,5	48	- 22,75	
BBr ₃ (l)	57,9	55	53,9	56	- 73,96	

Si on considère :



on a pour la réaction (1) :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = - 167,4 \text{ kcal}$$

et

$$\Delta F_{298}^{\circ} = - 199,7 \text{ kcal.}$$

Pour la réaction (2) :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = - 56,7 \text{ kcal}$$

et

$$\Delta F_{298}^{\circ} = - 46,34 \text{ kcal.}$$

En assimilant les gaz à des gaz parfaits, on devrait avoir à l'équilibre :

$$\frac{p^6 HBr}{p B_2H_6} = 10^{147}$$

$$\text{et} \quad \frac{p^6 H_2}{p B_2H_6 \cdot p^6 HBr} = 10^{34}$$

Les valeurs de la constante K ont été calculées en utilisant la relation :

$$\Delta F_T^0 = - RT \log K.$$

D'après les valeurs des deux constantes, il semble possible de conclure que la transformation du diborane en tri-bromure de bore n'a pas lieu pour des raisons de cinétique.

D'autre part, par comparaison avec les résultats du chapitre précédent, l'action du brome sur le diborane est beaucoup plus exothermique que celle de l'iode.

III - ACTION DU BROME EN SOLUTION DANS LE N-HEPTANE SUR LE BOROHYDRURE DE POTASSIUM.

Deux manipulations, effectuées à l'ébullition et à la pression atmosphérique avec le même appareillage que précédemment, en faisant réagir sur du borohydrure de potassium, du brome en solution dans du n - heptane déshydraté par action du sodium, ont donné les résultats suivants :

	1	2
Poids de KBH_4 exprimé en g.	18,7	12
Poids de brome exprimé en g.	133,4	121
Poids de BBr_3 introduit, exprimé en g.	0	11
Volume de n - heptane utilisé, en cm^3	230	200
Volume de B_2H_6 récupéré, en cm^3	28,8	28,3
Taux en % de conversion de KBH_4 en B_2H_6	0,8	1,6
Taux en % de conversion de KBH_4 en BBr_3	3,5	
Durée de chauffage	5 h	3 h

Etant donné que les températures d'ébullition du tribromure de bore et du n - heptane sont très voisines, nous n'avons pas tenté de les séparer par distillation. Pour déterminer la quantité de tribromure de bore formé au cours des manipulations, nous avons effectué l'hydrolyse du bromure de bore en solution dans l'heptane :



Le solvant, l'acide bromhydrique formé au cours de la réaction précédente et le brome qui était en solution dans l'heptane, ont été éliminés par évaporation sous vide. L'acide borique a été ensuite remis en solution dans de l'acide chlorhydrique dilué, puis dosé par la soude en présence de mannitol.

Ces deux manipulations ont montré que, même en présence de tribromure de bore, le brome en solution dans le n-heptane réagissait mal sur le borohydrure de potassium.

IV - CONCLUSION.

Nous avons montré qu'il était possible de préparer du diborane avec un bon rendement par action du brome sur le borohydrure de potassium en l'absence de solvant.

Le meilleur rendement obtenu, 91,4 %, est supérieur à celui des manipulations effectuées sous vingt cm de mercure avec l'iode en solution dans le n - heptane. Le brome est toutefois d'un emploi moins commode que celui de l'iode.

CHAPITRE III

Analyse des mélanges diborane-acide iodhydrique
et diborane acide-bromhydrique. Recherche des impuretés qu'ils
peuvent contenir.

I - GENERALITES.

Les méthodes d'analyse chimique du diborane sont peu
commodes.

Guillot (57) à la suite de Stock (6), effectuait la
décomposition thermique du diborane entre 600° C et 700° C sous
pression réduite, et mesurait le volume d'hydrogène formé au
cours de cette réaction qui s'écrit :



L'emploi d'une telle méthode nous aurait obligés à
séparer au préalable les constituants des mélanges que nous a-
vions à analyser, et ne nous aurait pas permis de déceler des
traces d'impuretés éventuelles. Par contre, en utilisant la
chromatographie en phase gazeuse et la spectrophotométrie infra-
rouge, nous avons pu obtenir des résultats quantitatifs suffi-
samment précis, et déceler des traces d'impuretés tout en n'u-
tilisant que de faibles quantités de produits.

II - ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.

La chromatographie en phase gazeuse a été utilisée
par Kaufman, Todd et Koski (58), ainsi que par Borer, Littlewood
et Phillips (59), pour séparer les constituants de mélanges de
boranes à poids moléculaire peu élevé comme B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9
et B_5H_{11} . Ces trois derniers sont liquides à la température
ordinaire, mais ils ont alors une tension de vapeur élevée. La

phase stationnaire utilisée par ces auteurs était constituée soit par une huile de paraffine, soit par une huile de silicone, déposée sur de la célite.

De même on peut analyser, en opérant avec une colonne à base de dioctyl sébacate (58) et maintenue à 60° C, du diborane contenant comme impuretés de l'éthane et de l'éther, le diborane étant préparé par réduction (60) du complexe $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ au moyen de l'hydruure double de lithium et d'aluminium.

De façon analogue, la séparation des alkyl-diboranes peut être effectuée à l'aide de phases stationnaires contenant des huiles de paraffine ou des graisses minérales (61, 62) déposées en général sur de la célite.

Nous n'avons employé que deux types de phases stationnaires ;

- l'huile siliconée Si 703 déposée sur du Chromosorb W (qui est une terre de diatomées ayant été calcinée avec 3 % de carbonate de sodium, et ayant une surface de 1 à 3,5 m²/g), 60/80 mesh, ce qui correspond à un diamètre moyen des grains de 0,02 cm.

+ l'huile Kel-F, $\text{Cl}(\text{CF}_2-\text{CFCI})_n\text{Cl}$, déposée sur le même support.

Toutes deux ont été employées par Reymonet (63) dans l'étude des mélanges diborane, trichlorure de bore, acide chlorhydrique et chloroboranes. Avant utilisation, les colonnes contenant la phase stationnaire sont séchées à 110° C par passage d'un courant d'azote sec, et saturées de chlorure de bore pour éviter toute hydrolyse ultérieure.

L'huile Si 703 nous a été fournie par la Société Industrielle des Silicones, le Chromosorb W par la Société Carlo Erba, et l'huile Kel-F est un produit Péchiney-Saint-Gobain.

A - CONDITIONS OPERATOIRES

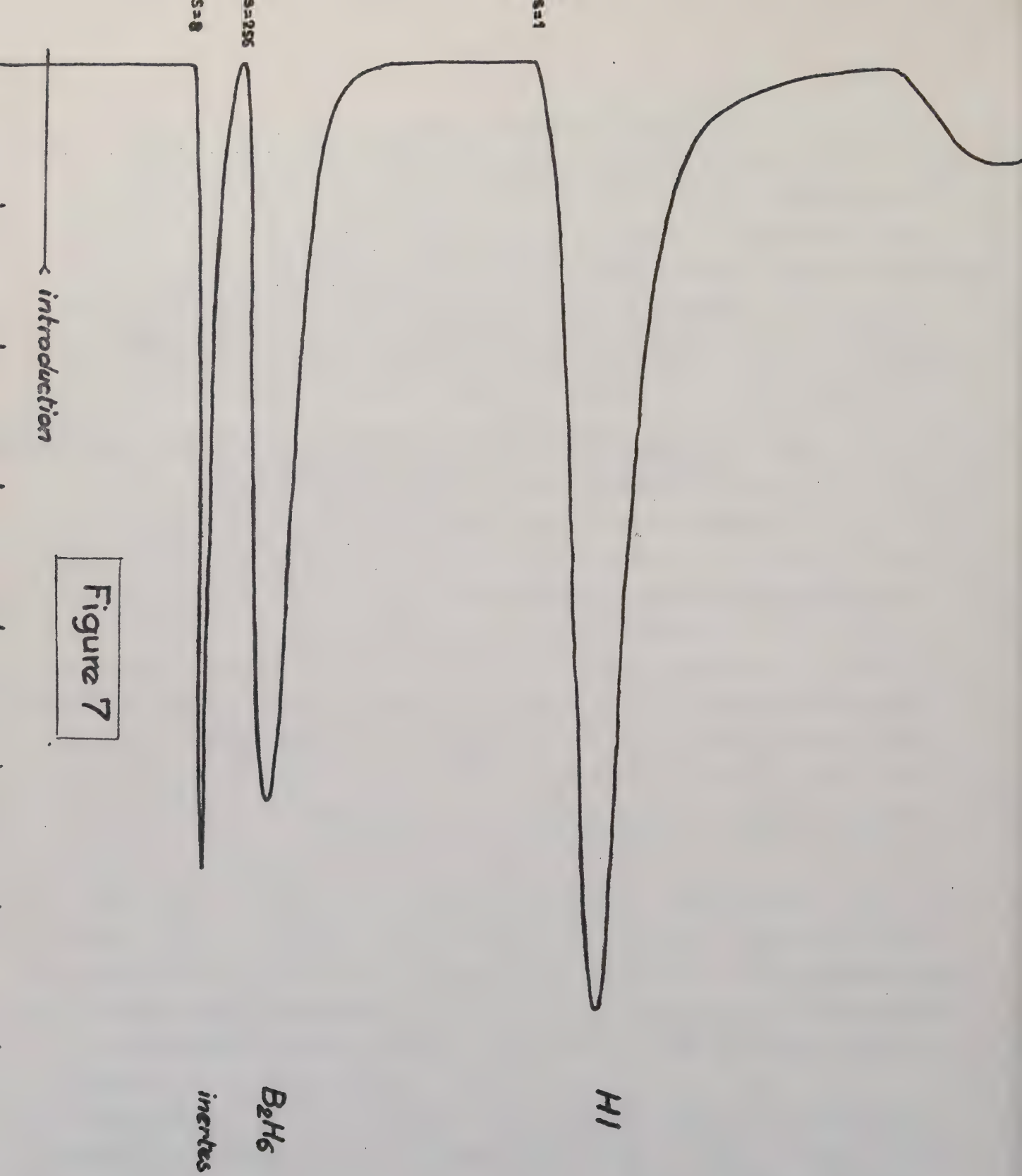
Nous avons utilisé un appareil Carlo-Erba comprenant une chambre maintenue à température constante où sont disposées les colonnes. Celles-ci peuvent être maintenues à des températures allant de 0 à 230° C. Nous avons opéré en général à 0° C. Cet appareil comporte une cellule de détection "Fractovap" modèle B, constituée par un pont de thermistances qui mesure la conductibilité thermique des gaz qui la traversent.

B - EMPLOI D'UNE COLONNE GARNIE DE CROICOSORB W, 60/80 "MESH" IMPREGNE D'HUILE Si 7C3, 50 % EN POIDS.

Le gaz vecteur était soit l'hélium, soit l'hydrogène, avec un débit de 3 litres par heure ; la différence de pression entre l'entrée et la sortie de la colonne était d'environ 1,2 kg/cm² avec le premier gaz, et 0,7 kg/cm² avec le second.

L'utilisation de l'hélium comme gaz vecteur permet de mettre en évidence la présence d'hydrogène contenu dans un mélange. Les deux gaz ayant des conductibilités thermiques voisines, 39,6 ou 41,6 pour l'hydrogène, 33,6 ou 34,8 cal/cm sec °C 10⁵ pour l'hélium à 0° C d'après deux auteurs différents (64, 101), la méthode n'est toutefois pas très sensible. De plus, lorsque le mélange gazeux à analyser contient de l'hydrogène, ce dernier produit un pic dirigé en général en sens inverse de ceux des autres composés, lesquels contrairement à l'hydrogène ont tous une conductibilité thermique très inférieure à celle de l'hélium. En outre, on observe souvent des pics de forme complexe lorsque l'hydrogène sort en même temps que d'autres composés (inertes).

Avec les mélanges d'acide iodhydrique et de diborane, les chromatogrammes obtenus ont l'allure de celui représenté par la figure 7, pour lequel l'introduction a été réalisée au moyen d'un capillaire de 25 cm³. Le premier pic (sensibilité 8) corres-



pond aux gaz inertes résiduels (azote et oxygène de l'air, qu'il est difficile d'éliminer totalement en portant les appareils sous vide). Le second pic (sensibilité 256, soit trente deux fois inférieure à la précédente), correspond au diborane qui représente 98,2 % du mélange. Le troisième pic (sensibilité 1), correspond à l'acide iodhydrique. Le quatrième pic, qui n'est pas reproductible, apparaît surtout quand la colonne a été utilisée antérieurement pour l'analyse de produits chlorés. Il correspond à des produits adsorbés dans la colonne et déplacés par l'acide iodhydrique.

Pour des débits de gaz vecteurs analogues, le temps de rétention de l'acide bromhydrique est un peu inférieur à celui de l'acide iodhydrique, lequel est plus lourd. Avec des mélanges d'acide bromhydrique et de diborane, on obtient des chromatogrammes ayant l'allure de celui représenté par la figure 5. Le premier pic (sensibilité 16) correspond aux inertes ; le dihorane, qui représente 68,3 % du mélange, donne lieu au second pic (sensibilité 256) ; le troisième pic (sensibilité 64, soit quatre fois plus grande que pour le diborane), correspond à l'acide bromhydrique.

Nous avons pu mettre en évidence la présence accidentelle de gaz carbonique, gas qu'on peut facilement confondre avec l'éthane, dans les mélanges de diborane et d'acide iodhydrique.

Nous avons d'abord pensé qu'il s'agissait d'éthane. Or, en introduisant du diborane, de l'éthane, du gaz carbonique ou divers mélanges de ces composés, nous avons pu déterminer leurs temps de rétention respectifs qui étaient, pour un débit de gaz vecteur de 5 l/heure :

CC_2 5 mn 30 s

C_2H_6 6 mn 6 s

C_2H_6 6 mn 15 s.

C - EMPLOI D'UNE COLONNE GARNIE DE CROLOSCORB W,
60/80 MESH, IMPREGNE D'HUILE KEL-F, 50 % EN POIDS.

L'emploi de cette phase stationnaire ne permet pas de séparer correctement les gaz inertes du diborane (figure 9), mais permet par contre de déterminer quantitativement avec une précision supérieure à la précédente, les quantités d'acide iodhydrique présentes dans les mélanges.

D - ANALYSE QUANTITATIVE DU DIBORANE.

Pour un même composé, le rapport entre la pression d'introduction et l'aire du pic correspondant varie peu, et les résultats sont reproductibles. Par contre, le rapport entre la pression d'introduction et la hauteur du pic dépend beaucoup de l'état de la colonne et du débit (64) du gaz vecteur.

Les analyses quantitatives des échantillons gazeux contenant du diborane ont été effectuées à l'aide de la colonne garnie d'huile Si 703. Dans nos conditions opératoires, on peut considérer que le rapport entre la pression d'introduction du diborane et la hauteur du pic correspondant est constant dans un domaine de pressions assez large. Le gaz vecteur, étant l'hydrogène, les résultats ci-dessous ont été obtenus avec un même échantillon de diborane pur. Les mesures de pression ont été effectuées à l'aide d'un cathétomètre, les introductions étant effectuées avec un capillaire de 3 cm³, les unes à la suite des autres.

p (pression en di- borane en mm de Hg)	:	h (hauteur du pic correspondant en mm)	:	Rapport p/h
176,84	:	166,4	:	1,062
153,88	:	145,6	:	1,057
133,96	:	126,0	:	1,062
116,88	:	109,0	:	1,071
101,24	:	93,3	:	1,082

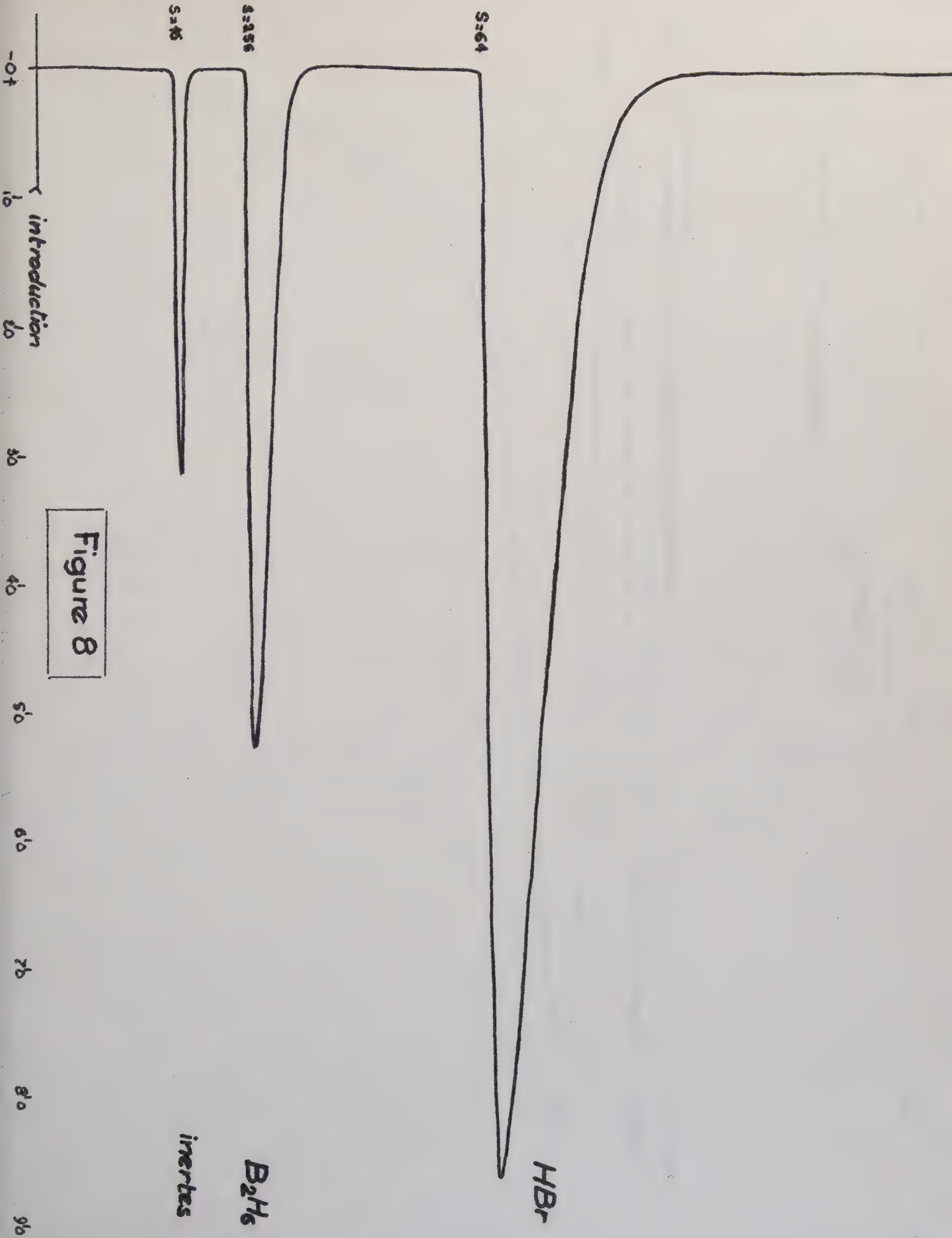


Figure 8

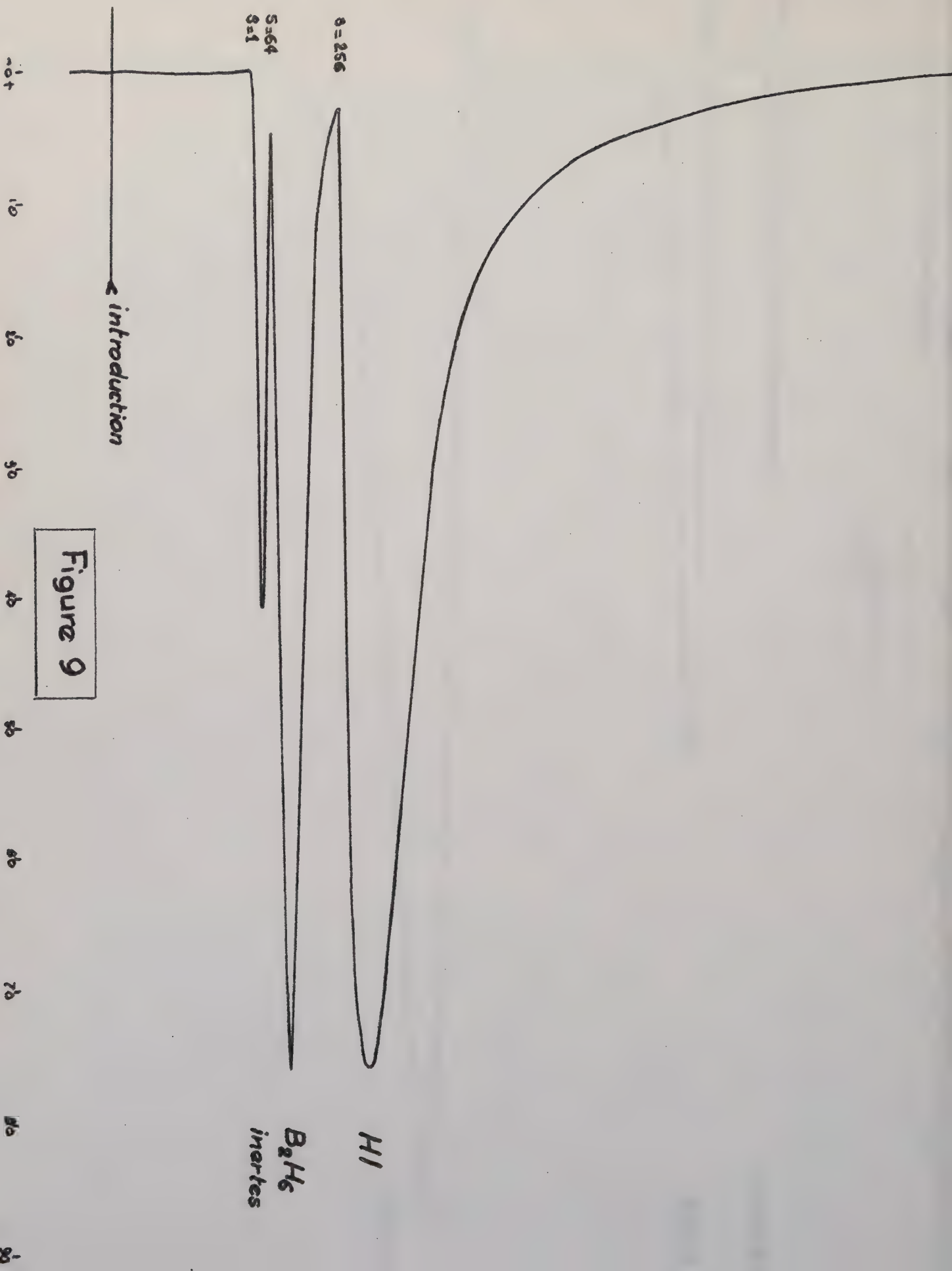


Figure 9

Ceci donne pour le rapport p/h un écart de 2,3 % entre les valeurs extrêmes.

En fonction de ceci, chaque fois que nous avons procédé à l'analyse d'un mélange contenant du diborane, nous avons effectué avant et après l'opération une ou plusieurs introductions de diborane pur, le diborane pur étant pris sous une pression voisine de la pression partielle du diborane dans le mélange analysé. Nous avons pu ainsi éviter toute erreur due aux variations du débit du gaz vecteur ou à une modification de l'état de la colonne.

Il est à noter que nous avons obtenu une meilleure précision en faisant intervenir la hauteur des pics plutôt que leur aire, celle-ci étant déterminée soit à l'aide d'un planimètre, soit en effectuant le produit de la hauteur du pic par sa largeur à mi-hauteur.

E - ANALYSE QUANTITATIVE DE L'ACIDE IODHYDRIQUE.

Nous n'avons pas pu doser avec une bonne précision l'acide iodhydrique, même en utilisant une phase stationnaire à base de Kel-F. En effet, en opérant avec l'acide iodhydrique pur, la colonne étant maintenue à 0° C on obtient, par planimétrie des pics et mesure de leur hauteur les valeurs suivantes :

(	p	:	583,58	:	579,48	:	575,06	:	572,46	)
(	p/a	:	5,53	:	4,89	:	4,71	:	4,55	)
(	p/h	:	4,08	:	3,82	:	3,78	:	3,89	)

On constate que les erreurs sont moins importantes quand on prend en considération la hauteur (h) d'un pic au lieu de son aire (a). Les écarts sont encore plus importants si on opère dans un domaine de pressions plus large. Par ailleurs,

nous n'avons pas obtenu de meilleurs résultats en maintenant les colonnes à une température plus élevée. Pour expliquer ceci, on peut admettre que l'acide iodhydrique se combine en quantité variable avec la phase stationnaire. Toutefois, nous avons pu constater que dans un mélange d'acide iodhydrique et de diborane, il était possible de mettre l'acide iodhydrique en évidence à la condition que sa pression partielle soit inférieure à 0,5 mm. de mercure, et ceci en utilisant l'une ou l'autre de nos deux phases stationnaires. Il est donc possible de déterminer approximativement la teneur du diborane en acide iodhydrique quand ce dernier est sous forme de traces. Par contre, quand il se trouve en quantité importante, on obtiendra un résultat plus précis en opérant par différence, c'est-à-dire en mesurant la quantité de diborane contenue dans l'échantillon.

F - ANALYSE QUANTITATIVE DE L'ACIDE IODHYDRIQUE.

L'acide bromhydrique a moins tendance que l'acide iodhydrique à se fixer sur la phase stationnaire à base d'huile Si 703 ou à déplacer des produits qu'elle contient. Les résultats quantitatifs sont donc plus précis qu'avec l'acide iodhydrique.

III - ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE INFRAROUGE.

L'appareil utilisé était le spectrophotomètre 337 Perkin Elmer à double faisceau, qui permet d'obtenir des spectres d'absorption entre 4000 et 400 cm^{-1} . La cellule à gaz, longue de 10 cm, était munie de fenêtres en bromure de potassium.

Analyse qualitative.

Les spectres d'absorption infra-rouge du diborane (67, 68, 69, 70, 71, 73), du tétraborane (65) et des pentaboranes (65, 72, 74), ainsi que de leurs mélanges, sont parfaitement connus. Il est donc possible de déceler des traces de tétraborane contenues dans le diborane, en particulier en recherchant une bande d'absorption vers 2150 cm^{-1} .

La présence de monoiododiborane (voir chapitre VI), est également facile à mettre en évidence, ce composé absorbant de façon importante entre 1010 et 1040 cm^{-1} .

Nous avons en général préparé le diborane en opérant dans le n-heptane comme solvant. Ce composé est facile à éliminer du diborane simplement par condensation à la température d'un mélange carboglace-acétone. Il était cependant intéressant de pouvoir, de façon certaine, mettre en évidence sa présence accidentelle. L'heptane, comme tous les hydrocarbures saturés, absorbe de façon importante vers 3000 cm^{-1} .

L'acide iodhydrique donne une série de bandes d'absorption vers 2250 cm^{-1} , mais la méthode de détection n'est pas suffisamment sensible : il doit en effet être sous une pression supérieure à 20 cm de mercure pour être décelé dans nos conditions opératoires.

L'acide bromhydrique peut être mis en évidence, beaucoup plus facilement entre 2350 et 2750 cm^{-1} .

Analyse quantitative.

Nous avons vérifié, en opérant avec du diborane pur, ou avec du diborane contenant de faibles quantités d'impuretés, qu'on pouvait déterminer facilement la teneur en impuretés d'un échantillon en diborane, ceci en appliquant la loi de Beer-Lambert. On obtient par exemple pour du diborane pur sous des pressions comprises entre 40 et 130 mm de mercure des écarts de l'ordre de 1 %, en utilisant les bandes situées dans les régions 987 cm^{-1} et 3670 cm^{-1} . Cependant, quand le diborane se trouve dilué dans d'autres gaz, la pression totale du mélange intervient, et ceci de façon variable avec la bande d'absorption considérée. Mac Carty, Smith et Mac Donald (65) suggèrent d'opérer avec la bande située à 1626 cm^{-1} pour déterminer quantitativement le diborane mélangé au pentaborane. Hadeau et Oaks (66) qui ont dosé des mé-

langes B_2H_6 - $BHCl_2$ - BCl_3 utilisent la bande située à 1870 cm^{-1} qui est peu modifiée par des variations de pression. L'analyse quantitative du diborane par spectrophotométrie infra-rouge doit donc être effectuée avec précaution quand il est mélangé à des quantités importantes d'autres gaz.

Il est à noter que pour avoir une bonne précision, il est préférable d'opérer avec la plus grande largeur de fente possible, et d'enregistrer le spectre à vitesse lente (cinquante quatre minutes pour obtenir l'ensemble des deux bandes).

IV - CONCLUSION.

L'analyse quantitative de mélanges gazeux contenant du diborane peut s'effectuer très rapidement par chromatographie, surtout si on possède un étalon de diborane pur. Elle peut également s'effectuer par spectrophotométrie infra-rouge.

Les deux méthodes sont complémentaires : la chromatographie permet de mettre en évidence des traces d'acide iodhydrique et d'acide bromhydrique ainsi que des gaz diatomiques comme l'azote, l'hydrogène et l'oxygène, qui n'ont pas de moment dipolaire permanent. La spectrophotométrie infra-rouge permet de déceler des traces de produits lourds comme l'heptane ou l'hexane, qui restent fixés sur la phase stationnaire dans nos conditions opératoires. On peut également mettre ainsi très facilement en évidence les boranes supérieurs et les dérivés halogénés du diborane.

CHAPITRE IV

Elimination de l'hydracide des mélanges acide iodhydrique-diborane et acide bromhydrique-diborane.

I - GENERALITES.

Nous obtenons par action du brome ou de l'iode sur un borohydrure alcalin des mélanges contenant principalement de l'acide bromhydrique ou de l'acide iodhydrique et du diborane.

Il est possible d'envisager la séparation des constituants de ces mélanges par différentes méthodes en particulier par distillation à basse température ou par chromatographie préparative.

La distillation à basse température, méthode que nous avons utilisée dans la suite de notre travail pour séparer le diborane, l'acide iodhydrique et le monoiododiborane, est peu commode. D'autre part, la chromatographie préparative n'est utilisée en général que pour isoler de faibles quantités de produits. C'est pourquoi nous avons recherché d'autres méthodes permettant d'éliminer l'hydracide, soit par voie chimique, soit par dissolution sélective.

II - ELIMINATION DE L'HYDRACIDE PAR VOIE CHIMIQUE.

A - MELANGES ACIDE IODHYDRIQUE - DIBORANE.

On arrive à éliminer presque totalement l'acide iodhydrique par action du mercure sur le mélange. A la suite de préparations effectuées avec l'iode et le borohydrure de potassium, on envoie le contenu du piège (e)(figure 2, A) dans des ballons de 2,5 l contenant environ 20 cm³ de mercure, la pression du gaz dans ces ballons pouvant atteindre 70 cm de mercure.

Par agitation à température ambiante pendant environ six heures, l'acide iodhydrique réagit sur le mercure, le mélange diborane-hydrogène ainsi obtenu est placé dans l'azote liquide pour condenser le diborane, et l'hydrogène est éliminé sous l'action du vide. L'analyse par chromatographie du diborane ainsi obtenu montre qu'il contient toujours un peu d'acide iodhydrique sous une pression inférieure à 0,5 mm de mercure. Comme le diborane est, en général, sous une pression de l'ordre de 40 cm de mercure, sa teneur en acide iodhydrique est donc d'environ 0,1 %. D'après J. Besson et G. Vivet (75), l'acide iodhydrique donne avec le mercure une réaction équilibrée. Il devrait donc être possible, après avoir fait subir au mélange gazeux un premier traitement et éliminé l'hydrogène, d'abaisser à nouveau sa teneur en acide iodhydrique en agitant à nouveau le ballon pendant plusieurs jours avec du mercure. En pratiquant ainsi, nous n'avons jamais pu constater une diminution sensible de la pression partielle de l'acide iodhydrique, même en opérant vers 50°C.

Dans le diborane, on peut déceler en outre par chromatographie des traces de gaz inertes qui peuvent être de l'azote, de l'hydrogène ou de l'oxygène. Ceux-ci n'avaient pas été éliminés totalement par action du vide sur le diborane à la température de l'air liquide. Il est possible de les faire disparaître en portant le ballon sous vide à - 150° C pendant un court instant.

Il nous est arrivé de pouvoir mettre en évidence par chromatographie des traces de gaz carbonique. Celles-ci peuvent provenir soit d'entrées d'air accidentelles au cours des manipulations, soit de très faibles quantités de carbonate contenues par le borohydrure.

Le diborane peut également contenir des traces de tétraborane, B_4H_{10} , mises en évidence par spectrophotométrie infra-rouge. De plus, si on conserve longtemps le mélange gazeux initial à la température ordinaire avant d'éliminer l'acide iodhydrique, il se forme très lentement du monoiiododiborane (voir chapitre V). Ce dernier composé réagit très facilement avec le

mercure pour donner de l'iodure mercurique rouge d'après la réaction :



B - MELANGES ACIDE BROMHYDRIQUE - DIBORANE.

Les hydracides halogénés réagissent difficilement avec les métaux en milieu parfaitement anhydre, de plus ces derniers se recouvrent souvent d'une couche d'halogénure métallique, qui gêne l'attaque. Pour tenter d'éliminer l'acide bromhydrique, contenu dans le mélange, nous avons employé différents métaux à la température ordinaire : zinc, fer, sodium déposé sur des copeaux de cuivre afin d'augmenter la surface de contact. Ces essais ne nous ont permis d'éliminer qu'une partie infime de l'acide bromhydrique. Si on opère à une température plus élevée, une partie importante du diborane disparaît pour se transformer en dérivés bromés et en boranes supérieurs. Par agitation avec du mercure, l'acide bromhydrique réagit très lentement et de façon incomplète.

Nous avons également tenté d'utiliser de l'anhydride phosphorique qui, d'après la littérature, réagit lentement sur l'acide bromhydrique (76) d'après l'équation :



Nous avons pu constater alors essentiellement une diminution de pourcentage de diborane.

III - ELIMINATION DE L'HYDRACIDE A L'AIDE DE LA GLACE.

A - GENERALITES.

Les acides bromhydrique et iodhydrique sont très solubles dans l'eau, et leur dissolution s'accompagne d'un dégagement important de chaleur. Pickering (77), Roozeboom (78) et Vuillard (79) ont montré l'existence de plusieurs hydrates :

HBr, 6 H₂O se décomposant à - 88,2° C
HBr, 4 H₂O F = - 55,8° C
HBr, 3 H₂O se décomposant à - 47,9° C
HBr, 2 H₂O F = - 11,3° C
HBr, H₂O se décomposant à - 3,3° C.

Avec l'acide iodhydrique, on connaît (80) les trois hydrates :

HI, 4 H₂O F = - 36,5° C
HI, 3 H₂O F = - 48° C
HI, 2 H₂O F = - 43° C

L'action du diborane sur l'eau liquide a été étudiée par Stock et Pohland (81) ; à la température ordinaire, il y a hydrolyse :



Celle-ci n'est cependant pas une réaction très rapide, à la température ordinaire. En effet, si on fait pénétrer une quantité importante d'eau ou même de une solution aqueuse de soude dans un ballon contenant du diborane, celui-ci n'est pas totalement détruit après plusieurs heures.

Prosen (82) a déterminé les données thermodynamiques de cette réaction.

D'une part Shapiro et Weiss (83) ont étudié la cinétique de la réaction de la vapeur d'eau sur le diborane, d'autre part, ils signalent qu'à basse température (84), pour une molécule de diborane qui disparaît au contact de l'eau à l'état solide, il s'en forme quatre d'hydrogène.

On peut noter encore que Stock et Pohland éliminent le diborane contenu dans des mélanges de tétraborane et de diborane, par hydrolyse de ce dernier (81).

B - PARTIE EXPERIMENTALE.

Nous avons tenté d'éliminer l'hydracide en laissant en contact pendant cinq à six heures les mélanges gazeux et de l'eau maintenue à 0° C. Il disparaît alors 3 à 4 % de chacun des constituants du mélange.

Si on fait barboter lentement le mélange gazeux en l'entraînant par un courant d'hydrogène par de l'eau à 0° C, la séparation s'effectue mieux que précédemment, mais il s'hydrolyse une quantité importante de diborane. (en moyenne 25 %).

Par contre, si on fait passer le mélange gazeux sur de la glace refroidie à - 80° C, on élimine totalement l'hydracide et les pertes en diborane sont faibles. Nous avons utilisé pour cela l'appareil représenté figure 10, où (a) représente un ballon de 500 cm³ contenant de petits cubes de glace, et refroidi par un mélange carboglace-acétone. Après avoir fait le vide et dégazé les pièges (b) et (c), on condense le mélange d'hydracide et de diborane dans un de ces deux pièges. Pour faire circuler les gaz sur la glace, il suffit de laisser réchauffer l'un des pièges et de refroidir l'autre.

Les résultats ci-dessous ont été obtenus après avoir fait passer trois fois les gaz sur la glace. La durée d'une manipulation entière était d'environ quarante-cinq minutes.

Toutes les analyses de gaz ont été effectuées par chromatographie.

Volume : Composition du mélange: Volume de: % de HBr : % de —					
(	:	initial	:	diborane:	présent :
(	initial:	-----	:	recupéré:	dans le di- B ₂ H ₆)
(	(en cm ³)	% de HBr :	% de B ₂ H ₆ :	(en cm ³)	: borane après
(	-----	-----	-----	-----	: séparation:recupéré)
(	1860 :	59,0 :	41,0 :	718 :	< 0,1 : 94,1)
(	-----	-----	-----	-----	-----)
(	1860 :	88,0 :	12,0 :	194,2 :	C* : 87)
(	-----	-----	-----	-----	-----)
(	2240 :	73,6 :	26,4 :	527 :	0* : 89)
(	-----	-----	-----	-----	-----)

* HBr n'était pas décelable par chromatographie.

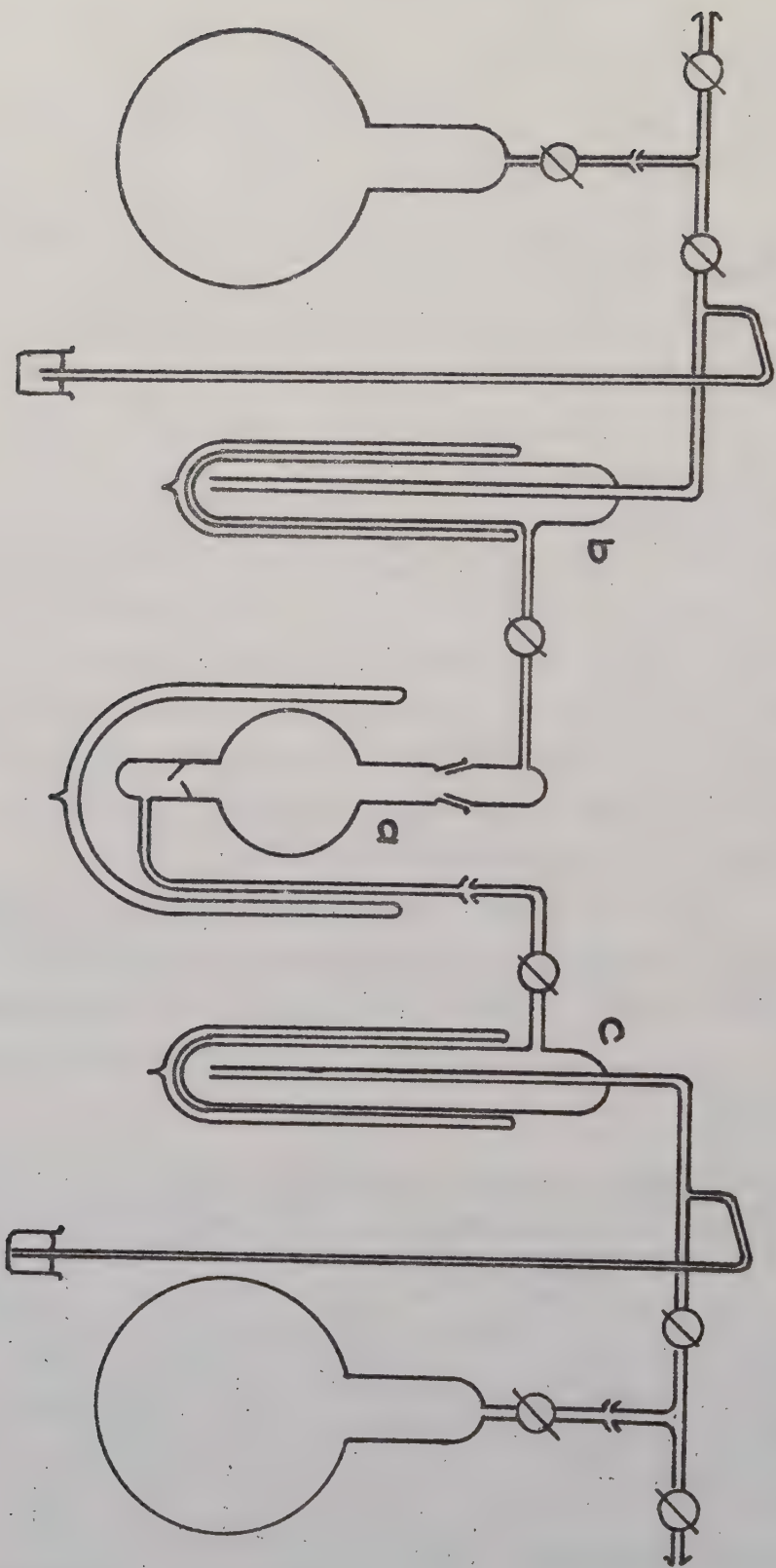


Figure 10

Des essais effectués dans les mêmes conditions avec des mélanges d'acide iodhydrique et de diborane ont donné des résultats du même ordre.

Remarques.

1 - En opérant sur des quantités de gaz plus importantes, (supérieures à 10 l), la glace étant alors placée dans un ballon de 1 l, nous avons pu constater des pertes en diborane n'excédant pas 5 % après quatre passages sur la glace. Le premier passage doit cependant s'effectuer lentement car la teneur du mélange en hydracide est élevée, et sa dissolution exothermique.

2 - On peut préparer du diborane pur en une seule manipulation. Il suffit pour cela d'intercaler un ballon contenant de la glace entre les pièges (d) et (e) de l'appareil de la figure 2.

IV - CONCLUSION.

On peut éliminer l'acide iodhydrique du diborane :

- par voie chimique à l'aide du mercure. L'emploi de cette méthode n'entraîne pas de pertes en diborane, de plus elle nécessite peu d'opérations. Le diborane ainsi purifié contient cependant de faibles traces d'impuretés.
- à l'aide de la glace à $- 80^{\circ} \text{C}$, le diborane ainsi préparé étant près pur.

Nous n'avons pu éliminer de façon satisfaisante l'acide bromhydrique des mélanges que par la seconde méthode..

CHAPITRE V

Méthodes de préparation du monoiododiborane.

Interactions entre le diborane, l'iode, l'acide iodhydrique,
le monoiododiborane et le triiodure de bore.

I - GENERALITES.

Il est possible de substituer un ou plusieurs atomes d'hydrogène des boranes par des atomes d'halogène. On connaît par exemple des dérivés halogénés du décaborane, comme $B_{10}H_{12}Br_2$ (85), $B_{10}H_{12}I_2$ (86) et $B_{10}H_{12}F$ (86).

Si on exclut les trihalogénures de bore, les dérivés halogénés du diborane ayant une stabilité suffisante pour être isolés sont de deux types :

- les monchalodiboranes B_2H_5X
- les dihaloboranes BHX_2 .

On ne peut manquer de rechercher des analogies entre ces composés et les dérivés halogénés des hydrocarbures correspondants, Stock et Fohland (32) ont montré par exemple que les dérivés B_2H_5X et C_2H_5X où X peut être H, Br ou I ont des points de fusion du même ordre. Cependant, la stabilité des dérivés halogénés de l'éthane est beaucoup plus grande que celle des dérivés correspondants du diborane. De plus, dès que deux atomes d'halogène se fixent sur une molécule de diborane à la place de deux atomes d'hydrogène, la substitution s'effectue sur le même atome de bore, et il y a rupture de la molécule.

Les dérivés halogénés du diborane sont liés entre eux, avec le diborane et le trihalogénure de bore correspondant par des équilibres du type : (87)



ou encore (33)



Ces réactions ont lieu dès la température ambiante à laquelle on ne peut donc pas conserver longtemps ces produits à l'état pur.

L'existence des monohalodiboranes est connue depuis les travaux de Stock et de ses collaborateurs (25, 32). Les dihaloboranes BX_2 où X peut être un atome de chlore (27) ou de brome (28) sont plus difficiles à isoler, on ne les connaît que depuis ces dernières années.

Les dérivés chlorés du diborane $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$ et BCl_2 , ont fait l'objet de nombreuses publications, surtout parce qu'on les trouve mélangés au diborane quand on le prépare par réduction du trichlorure de bore (33). On connaît même des dérivés deutérés comme BDCl_2 (39).

Les dérivés bromés ont été moins étudiés, on les prépare surtout à partir de bromure de bore et de diborane (35, 36).

Le monoiododiborane est très peu connu, il a été préparé par Stock et Pohlend qui faisaient réagir de l'acide iodhydrique sur du diborane. Nous avons étudié différentes méthodes de préparation de ce composé en utilisant d'une part du diborane, d'autre part de l'acide iodhydrique, de l'iode ou du triiodure de bore.

II - PREPARATION DU MONOIODODIBORANE PAR ACTION DE L'ACIDE IODHYDRIQUE SUR LE DIBORANE.

Les hydracides halogénés réagissant le plus facilement sur le diborane, sont dans l'ordre : l'acide iodhydrique, l'acide bromhydrique (30) et l'acide chlorhydrique.

Pour préparer le monoiododiborane, Stock et Pohlend (32) laissaient séjourner dans un appareil de 150 cm³ un mélan-

ge gazeux constitué de 25,4 cm³ de diborane et 10,5 cm³ d'acide iodhydrique pendant environ 10 h à 50° C, ils recueillaient 11,3 cm³ d'hydrogène provenant de la réaction :



Ces auteurs signalaient qu'il s'est formé en outre de très faibles quantités de dérivés comportant un nombre plus élevé d'atomes d'iode par molécule, et du triiodure de bore.

Pour préparer du monododiborane, nous avons utilisé des mélanges d'acide iodhydrique et de diborane préparés par action de l'iode en solution dans le n - heptane, sur le borohydrure de potassium. L'acide iodhydrique provient surtout du piège (d) de l'appareil représenté par la figure 2 ; pour ne pas risquer d'entraîner des traces de solvant, il ne faut pas laisser revenir ce piège lors de la récupération de l'acide iodhydrique à une température supérieure à - 50° C ou - 40° C.

Le mélange gazeux est contenu dans des ballons de 2,5 l placés pendant environ 15 h dans une étuve maintenue à 50° C, les robinets des ballons restant à la température ordinaire.

Nous avons opéré avec des quantités de réactifs beaucoup plus importantes que celles employées par Stock et Lohland et sous des pressions plus élevées. C'est pour cette raison que nous avons pu constater à la suite des réactions la présence de plusieurs millilitres d'un liquide incolore dans le fond des ballons.

Supposant d'abord que cette phase liquide ne contenait pas de monododiborane, nous avons isolé ce dernier par distillations successives de la phase gazeuse. Les rendements étaient alors très mauvais : 5 à 6 l de mélange gazeux permettaient d'isoler environ 600 cm³ de B_2H_5I pur (les volumes étant mesurés dans les conditions normales).

Par contre, il est possible d'obtenir la transformation presque quantitative en monoiododiborane d'un mélange à peu près équimolaire de diborane et d'acide iodhydrique, en tenant compte des faits suivants :

- la phase liquide portée sous pression réduite est susceptible de libérer presque uniquement du monoiododiborane (accompagné d'un peu de diborane), il apparaît alors de gros cristaux de triiodure de bore ;
- le triiodure de bore provenant de l'opération précédente réagit facilement sur le diborane pour donner du monoiododiborane (voir paragraphe V).

Il suffit pour cela d'utiliser au lieu d'un simple ballon un appareil du type de la figure 11. 1, où (a) est un ballon de 1 l et (b) un ballon de 100 cm³.

Après avoir laissé le mélange réactionnel contenu dans cet appareil pendant au moins quinze heures à l'étuve et éliminé l'hydrogène formé par condensation et action du vide, on fait passer la totalité du liquide dans le ballon (a) et on porte (b) à la température de l'air liquide pendant plusieurs heures. La totalité des gaz y compris ceux libérés par le liquide viennent se condenser dans le ballon (b) et il reste du triiodure de bore dans le ballon (a). Si on place alors le ballon (b) à la température d'un mélange de carboglace et d'acétone, tout le diborane qui s'y était condensé repasse à l'état gazeux et vient réagir sur le triiodure de bore qui se trouve en (a); l'acide iodhydrique et le monoiododiborane ont à la température de la carboglace des tensions de vapeur faibles.

Il est possible, en opérant de la sorte, de transformer plus des trois quarts du diborane en monoiododiborane. L'acide iodhydrique et le diborane résiduels sont ensuite récupérés par distillation.

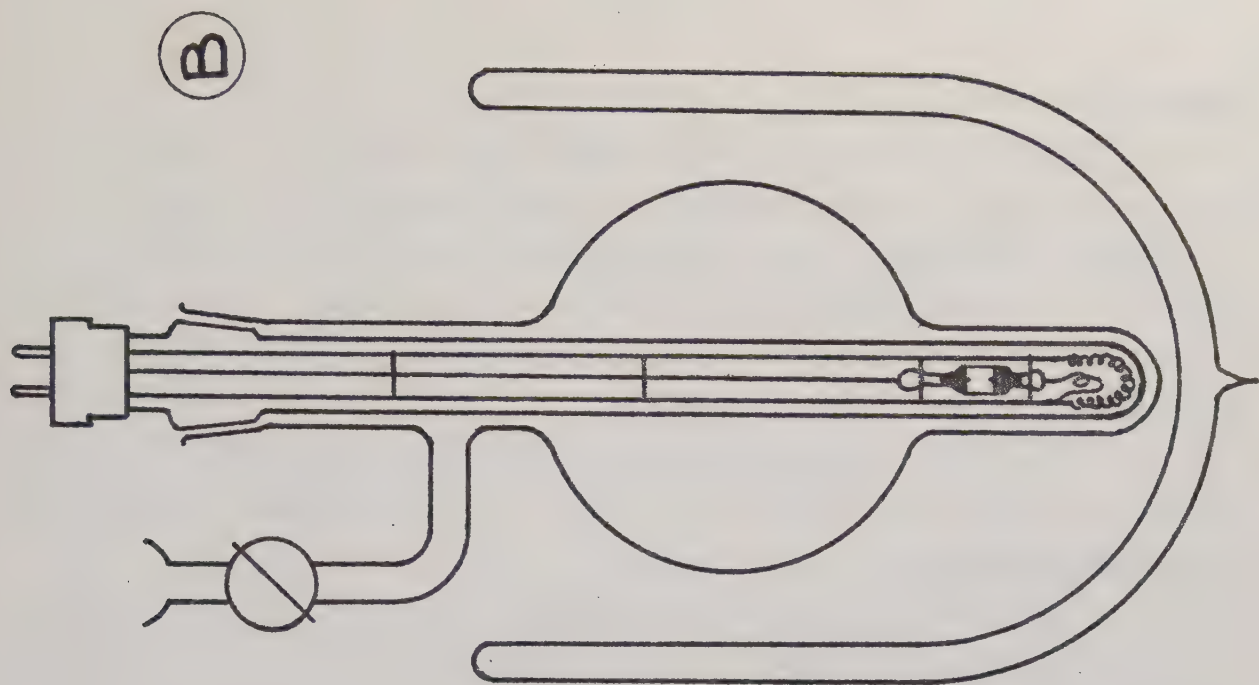
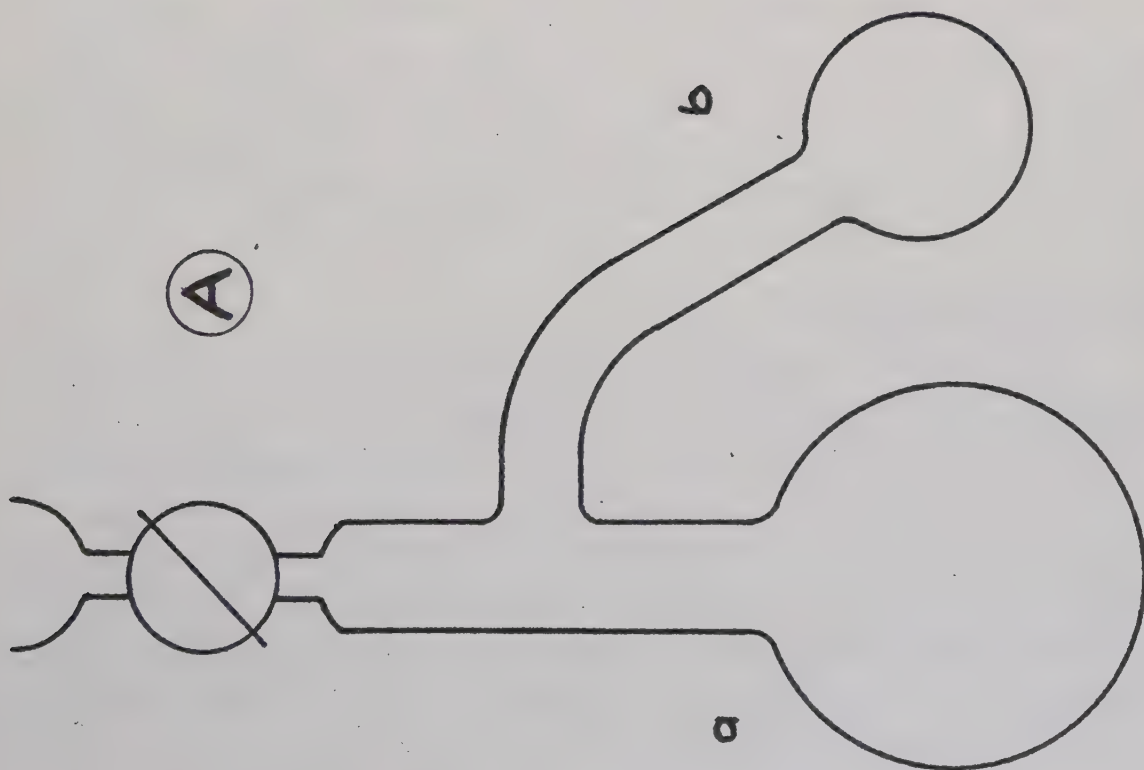


Figure 11

Remarques :

1° - L'étude des spectres infra-rouge des mélanges formés au cours de ces réactions nous a permis de constater la présence de traces de tétraborane. Celles-ci apparaissent à la suite du passage prolongé du diborane à l'étuve. On les retrouve en général dans le monoiododiborane après avoir isolé ce dernier par distillation.

2° - Le monoiododiborane se dissout de façon sensible dans la graisse Voltaef 30 que nous avons utilisée pour lubrifier les robinets.

3° - Nous avons pu constater que l'acide iodhydrique commence à réagir lentement sur le diborane dès 30° C. En effet, un mélange environ équimoléculaire de diborane et d'acide iodhydrique sous une pression de 50 cm de mercure maintenu trois jours à la température de 30° C contient du monoiododiborane sous une pression de 3 cm de mercure.

4° - Il convient, pour obtenir un rendement élevé en B_2H_5I de ne pas opérer en présence d'un gros excès d'acide iodhydrique, sinon il se formerait des quantités importantes de triiodure de bore. Il est à noter que B_2H_5I gazeux en présence d'un excès d'acide iodhydrique se transforme complètement en triiodure de bore à la température ordinaire.

Influence de la lumière :

La lumière solaire et en particulier la lumière bleue accélère la décomposition de l'acide iodhydrique (91). Il en est de même de la lumière ultra-violette en particulier (92) entre 0,28 micron et 0,30 micron. Nous avons voulu vérifier l'influence des radiations ultra-violettes sur la vitesse de la réaction entre l'acide iodhydrique et le diborane. Nous avons utilisé pour cela une lampe plongeuse en quartz munie d'un brûleur à vapeur de mercure basse pression "Hanau" d'une puissance

de 400 W. Le maximum d'intensité se situe vers $6,25 \mu$ micron. Nous avons utilisé cette lampe de deux façons différentes :

- Avec l'appareil de la figure 11 E, constitué par un ballon de 1 l au fond duquel nous avons scellé un tube fermé pour que la source soit le plus près possible de la paroi extérieure, ceci afin d'éviter une élévation importante de température du milieu réactionnel et favoriser le déplacement des gaz par convection. L'appareil était placé dans un vase de Dewar contenant de la glace.

En partant d'un mélange constitué de diborane sous une pression de 26 cm de mercure et d'acide iodhydrique sous une pression de 36 cm de mercure, il s'est formé, après avoir irradié le mélange pendant 3 mn, du monoiododiborane qui était sous une pression de 2,07 cm de mercure. Cette pression a été déterminée par étude du spectre infra-rouge du mélange. Il est à noter de plus que nous n'avons pas eu formation de tétraborane.

Au cours de l'expérience précédente, la paroi extérieure de la lampe s'échauffe au niveau de la source ; nous avons voulu vérifier si ce phénomène n'était pas à lui seul la cause de l'augmentation considérable de la vitesse de la réaction. Pour cela, nous avons placé des mélanges d'acide iodhydrique et de diborane dans un tube de quartz et irradié par la lampe placée à l'extérieur du tube à une distance d'environ quinze cm. On observe alors une décomposition de l'acide iodhydrique avec apparition de cristaux d'iode sur les parois du tube. L'analyse par spectrophotométrie infra-rouge des mélanges gazeux récupérés a permis de constater qu'on avait bien ainsi accéléré la formation de B_2F_5I .

Le tube de quartz utilisé avait 1 m de long et 4 cm de diamètre et était muni d'un robinet pour l'introduction des gaz. Nous avons constaté, après avoir irradié pendant 30 mn un mélange constitué :

- de diborane sous une pression de 17,5 cm de mercure,
 - d'acide iodhydrique sous une pression de 21 cm de mercure à une température de 21° C,
- la formation de monoiododiborane qui se trouvait en fait d'ac é-
ration sous une pression de 0,1 cm de mercure.

Il est à noter que le flux lumineux traversant le tube était faible, étant donnée la distance de la source au tube. Le résultat montre cependant que les radiations ultraviolettes accélèrent bien la formation du monoiododiborane. Il est possible qu'elles modifient, en partie, le mécanisme réactionnel, puisqu'il se décompose de l'acide iodhydrique et que l'iode est susceptible de réagir sur le diborane.

III - SEPARATION DES CONSTITUANTS DES MELANGES $\text{HI-D}_2\text{H}_4\text{I-D}_2\text{H}_5$.

Nous avons d'abord tenté d'isoler le monoiododiborane par chromatographie préparative. Nous avons utilisé pour cela la phase stationnaire "Si 703" maintenue à 0° C en adaptant sur l'appareil un capillaire d'introduction de 125 cm³. Nous n'avons pas pu ainsi récupérer de monoiododiborane, car la phase stationnaire contient toujours des produits chlorés à la suite du traitement au chlorure de bore. Il se produit alors dans la colonne des échanges entre atomes d'iode et de chlore, et nous avons recueilli à la sortie divers dérivés chlorés du diborane, surtout du monochlorodiborane.

Plutôt que de tenter la mise au point d'une nouvelle phase stationnaire, la chromatographie préparative n'étant d'autre part pas un procédé très rapide pour préparer des quantités importantes de produits, nous avons préféré opérer par distillation : Stock et Fohland (52) utilisaient pour effectuer cette séparation un appareil comportant de nombreux pièges à différentes températures. Après plusieurs distillations successives, ils arrivaient à isoler le monoiododiborane. Nous avons utilisé

l'appareil représenté figure 12. Cet appareil comprend un tube en U (a) dans lequel on condense au départ le mélange gazeux ; deux pièges (b) et (c) entourés de blocs d'aluminium ayant une grande inertie thermique ; et un deuxième tube en U (d). La température des pièges (b) et (c) est contrôlée à 2°C près à l'aide de deux thermocouples cuivre-constantan dont la soudure est placée dans la glace fondante. Les thermocouples sont reliés à un millivoltmètre A. C. I. P. de grande résistance interne. La courbe d'étalonnage du thermocouple a été établie à partir des températures d'ébullition de l'azote liquide et de sublimation de la carboglace, ainsi qu'à l'aide d'un thermomètre à isopentane.

La mise au point de la distillation a été longue. Nous avons opéré soit sous vide, soit en entraînant les gaz par un courant d'hydrogène séché par passage dans un piège contenant de l'air liquide. En nous référant aux indications de Stock et Pohland, nous avons d'abord placé les pièges (b) et (c) à des températures de -120°C et -155°C , maintenues constantes en ajoutant de l'air liquide par petites fractions dans les vases de Dewar contenant les blocs métalliques. Nous avons laissé revenir lentement (en 10 à 15 h) le tube en U (a) jusqu'à une température de -30°C à -40°C , en laissant en place le vase de Dewar qui l'entoure et en y ajoutant éventuellement un peu d'air liquide ou de carboglace pour ralentir l'élévation de température.

Le tube en U (d) est refroidi par de l'air liquide. En fin d'opération, on devrait recueillir d'après Stock le monoiododiborane en (b), l'acide iodhydrique en (c) et le diborane en (d).

Stock et Pohland travaillaient sur des quantités extrêmement faibles de produits. En opérant avec les mêmes conditions de température, mais avec des quantités de gaz environ cinquante fois plus importantes, la majeure partie du monoiododiborane reste en (a), et on trouve surtout de l'acide iody-

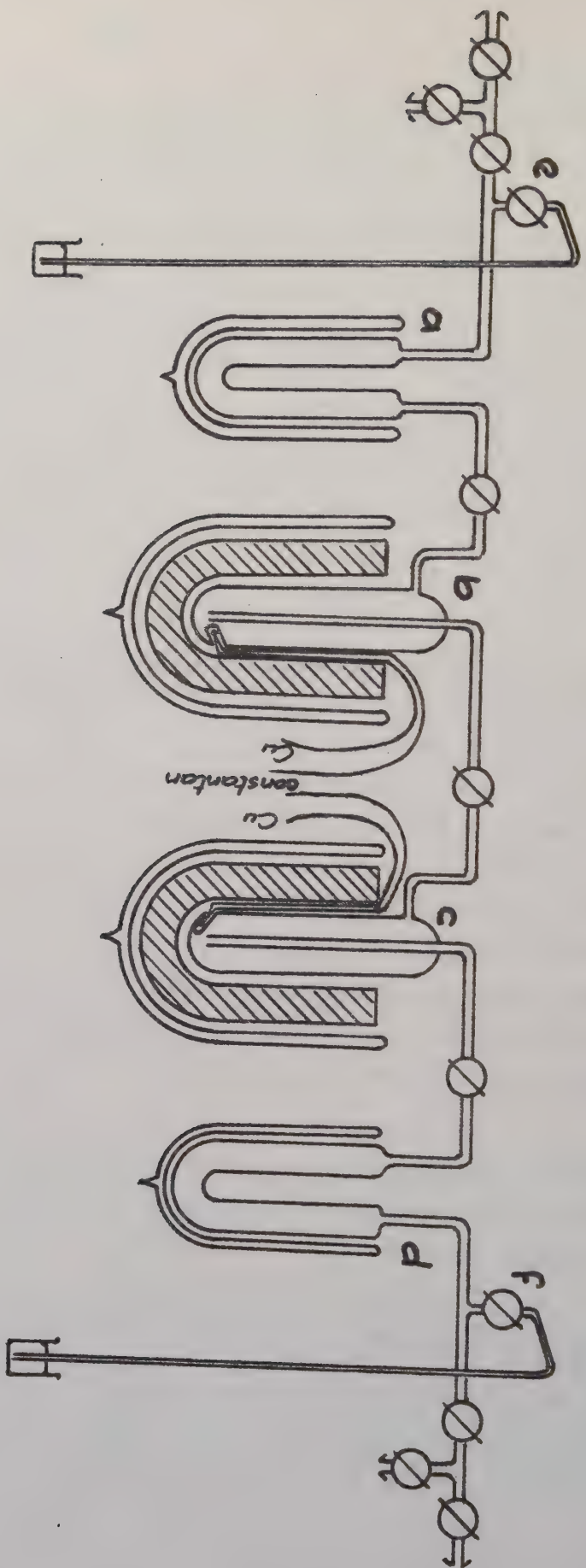


Figure 12

drique en (b) et du diborane en (c).

Par contre, en plaçant (b) à une température comprise entre -105°C et -110°C , et (c) entre -135°C et -140°C , on arrive à avoir une meilleure séparation. En récupérant la fraction contenue dans le piège (b), et en la distillant à nouveau deux fois de suite, (en n'utilisant plus que la moitié de l'appareil représenté par la figure 12), nous avons pu isoler du monoiododiborane pur dont l'analyse et le spectre d'absorption infra-rouge sont décrits au chapitre suivant.

Stock et Pohland (32) ayant indiqué que le monoiododiborane réagissait facilement sur le mercure, nous avons été amenés à disposer des robinets (e et f) sur les tubes barométriques de sécurité, afin d'éviter tout contact prolongé entre le gaz et le mercure.

Le monoiododiborane se dissout facilement dans la graisse Voltalef 90. Il semble même qu'il réagisse chimiquement avec elle. Il est bon, pour saturer la graisse des robinets, de faire passer des mélanges gazeux riches en $\text{B}_2\text{H}_6\text{I}$ dans l'appareil avant d'y effectuer des distillations.

IV - PREPARATION DU MONOIODODIBORANE A PARTIR D'ICDE ET DE DIBORANE.

A la température ordinaire, l'action du chlore sur le diborane est explosive.(90). En présence d'un excès de chlore, il se forme presque uniquement du trichlorure de bore.

L'action du brome sur le diborane (90) est beaucoup plus modérée que celle du chlore. Il est même nécessaire de porter le mélange réactionnel à 90°C pour obtenir une vitesse de réaction acceptable. Les produits de la réaction sont essentiellement $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$ et BBr_3 .

D'après Stock et Allard (54), l'iode réagit sur le diborane avec formation de trifodure de bore et de produits huileux mal définis. Nous avons voulu voir s'il ne se formait pas également du monoiododiborane. Il nous a paru d'autant plus important d'entreprendre cette étude qu'elle devait compléter les résultats expérimentaux relatifs au premier chapitre.

Nous avons opéré avec des ballons dont le volume était compris entre 2,5 l et 5,5 l. Après avoir dégazé ceux-ci par chauffage sous vide, introduisons dans ceux-ci l'iode sec, et partiellement sublimé sous vide, puis y introduisons du diborane purifié par passage sur de la glace à basse température.

Après avoir laissé séjourner les ballons dans une étuve maintenue à 50° C pendant plusieurs heures, nous n'avons jamais pu, par étude des spectres à infra-rouge des gaz, constater la formation de B_2H_5I en quantité importante.

Nous n'avons jamais opéré à une température plus élevée afin d'éviter la formation de boranes supérieurs.

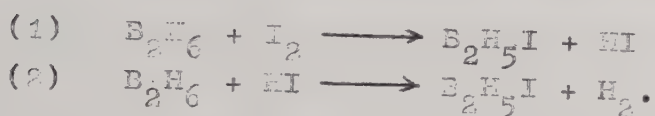
Par contre, si on laisse séjourner ces ballons à la température ordinaire et de préférence à la lumière pendant plusieurs jours, l'analyse du mélange gazeux permet de constater la formation de monoiododiborane.

Par exemple après avoir introduit dans un ballon de 2,5 l 17,4 g d'iode et du diborane sous une pression de 16,5 cm de mercure, il reste dans le ballon après vingt jours (pendant lesquels nous avons fait quatre prélèvements de 50 cm³ avec une cellule à gaz infra-rouge), une phase gazeuse constituée par :

: Pression dans le mélange en cm de mercure		
B_2H_6	:	0,59
HI	:	1,42
H_2	:	53,6
B_2H_5I	:	0,98

En plus de ceci, lors de la réaction, il se forme un liquide qui, sous l'action du vide, est fractionné en iodure de bore solide et en un mélange gazeux de diborane et de monoiododiborane. Des analyses effectuées aussi bien sur la phase gazeuse que sur la phase liquide ont permis de vérifier qu'on se trouvait en présence des mêmes composés que ceux obtenus par réaction entre le diborane et l'acide iodhydrique.

De plus, après un temps très long et en présence d'un excès de diborane, l'iode et l'acide iodhydrique formé réagissent de façon presque totale, le liquide devenant incolore, on a donc successivement les deux réactions :

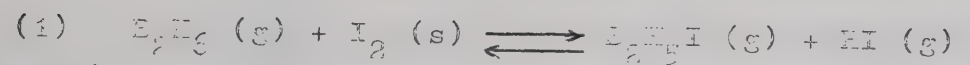


Ces réactions sont accompagnées de la formation du triiodure de bore qu'on retrouve dans la phase liquide.

Au total, on peut donc préparer très facilement du monoiododiborane par cette méthode.

Calcul de l'énergie libre de formation de B_2H_5I .

Si on admet que les résultats écrits plus haut correspondent à un état d'équilibre du système et si on considère les deux réactions :



et



on devra avoir :

$$\frac{p_{B_2H_5I} \cdot p_{HI}}{p_{B_2H_6}} = K_1 \quad \text{et} \quad \frac{p_{B_2H_5I} \cdot p_{H_2}}{p_{B_2H_6} \cdot p_{HI}} = K_2.$$

En exprimant les pressions en atmosphères, on trouve :
 $K_1 = 2,815 \cdot 10^{-2}$ et $K_2 = 56,9$, ce qui permet de calculer

à l'aide de la relation $\Delta F^\circ_2 = - R T \log K$,

$\Delta F^\circ_{298} = 2,11$ kcal pour la réaction (1), et

$\Delta F^\circ_{298} = - 2,4$ kcal pour la réaction (2).

En utilisant ces deux résultats et les valeurs des énergies libres standard de l'acide iodhydrique, de l'iode, du diborane et de l'hydrogène déjà utilisées au chapitre I, on trouve pour valeurs de l'énergie libre standard de formation de B_2H_5I à l'état gazeux :

- 17,5 kcal à partir de la réaction (1),

- 19 kcal à partir de la réaction (2),

soit des valeurs du même ordre de grandeur que celle relative à la formation du diborane.

V - PREPARATION DU MONOCHLORODIBORANE A PARTIR DE TRIIODURE DE BORE ET LE DIBORANE.

On sait d'après Schlesinger et Eürg (33) qu'il est possible de préparer du monochlorodiborane et du monobromodiborane en faisant réagir le diborane sur le trihalogénure de bore correspondant.

Nous avons entrepris l'étude de la réaction entre le triiodure de bore et le diborane en vue de la préparation du monoiododiborane.

La principale difficulté dans l'utilisation du triiodure de bore comme réactif consiste à l'introduire à l'état pur dans un appareil sans qu'il subisse d'hydrolyse au contact de l'humidité de l'air. En effet, ce composé est extrêmement hygroscopique; si on l'introduit dans une boîte à gants déshydratée à l'aide d'anhydride phosphorique et en apparence parfaitement sèche, on observe cependant la formation d'acide iodhydrique.

Nous avons pu, à l'aide de l'appareil représenté figure 13, à la fois éliminer l'iode contenu dans le triiodure de bore et l'introduire dans le ballon réactionnel.

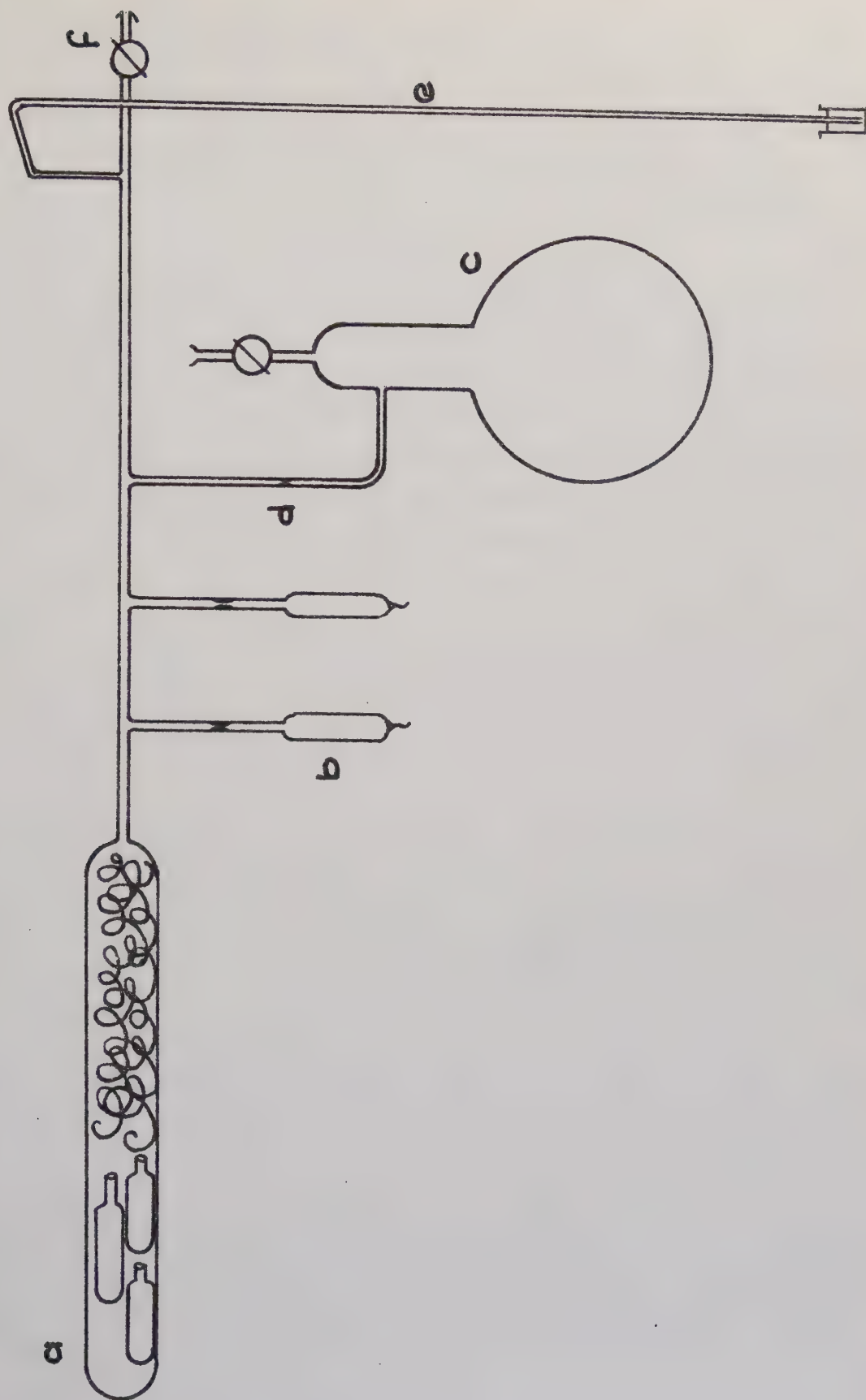
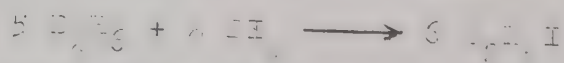


Figure 13

Cet appareil comprend un tube horizontal dans lequel on dispose des copeaux de cuivre et qui est relié à une rampe sur laquelle sont soudées une ou plusieurs ampoules (b) et un ballon (c). L'appareil est muni d'un tube barométrique de sécurité (e).

Après avoir disposé de la tournure de cuivre dans le tube horizontal, on place un bouchon de caoutchouc en (a). L'appareil est scellé sous vide à l'aide d'un chalumeau et on envoie ensuite un courant d'azote sec dans l'appareil en (f). Après avoir enlevé le bouchon de caoutchouc, on casse une ou plusieurs ampoules contenant du triiodure de bore (voir chapitre I) et on les introduit dans le tube horizontal qui est alors scellé en (a). On met ensuite l'appareil sous vide et à l'aide d'un chalumeau, on fait passer le triiodure de bore sur le cuivre à l'état vapeur jusqu'à ce qu'il se condense parfaitement blanc dans les parties froides de l'appareil. Après avoir fait passer la totalité du triiodure de bore dans le ballon (c), on le scelle en fondant le verre en (d), et on le sépare du reste de l'appareil.

Après quoi, lorsqu'on fait pénétrer du diborane dans le ballon, on voit apparaître après une dizaine de minutes un liquide au contact du triiodure de bore. L'analyse des gaz par spectrophotométrie infra-rouge montre la présence de monoiodo-diborane. On a donc eu la réaction :



La phase liquide est la même que dans les manipulations effectuées avec le diborane et l'iode ou l'acide iodhydrique.

Après avoir laissé 240 cm³ de diborane au contact de 40 g de triiodure de bore, dans un appareil du type de celui représenté figure 14 A, et dont le volume était de 3,7 l, nous avons pu constater que les 3/4 du diborane avaient disparu après

10 b. Il est possible d'obtenir une conversion presque complète du diborane en appliquant la méthode décrite au paragraphe II.

L'emploi de cette méthode présente un très gros avantage, car on récupère en fin d'opération un mélange de moniododiborane et de diborane. On ne se trouve donc pas en présence d'acide iodhydrique. Il est alors facile d'isoler le moniododiborane par une simple distillation. Il suffit de condenser à la température de l'air liquide l'ensemble du mélange dans le piège (b) de la figure 18 et de le laisser revenir lentement sous vide jusqu'à une température de -10° à -120° C en condensant le diborane dans le tube en U (a). Il ne reste plus alors dans le piège (b) que du moniododiborane pur.

Remarque :

Pendant la réaction, l'appareil doit rester à l'abri de la lumière, sinon, le liquide se colore en violet et l'iodo libéré réagit à son tour sur le diborane, d'où la présence de traces d'acide iodhydrique.

VI - ETUDE DE LA PHASE LIQUIDE.

En mettant en présence du trichlorure de bore et du diborane, on se trouve rapidement en présence d'un mélange de quatre composés (17) qui sont les deux produits de départ, le monochlorodiborane B_2H_5Cl et le dichloroborane $BHCl_2$.

En opérant de la même façon avec du tribromure de bore liquide et du diborane, on se trouve en présence d'une phase gazeuse qui contient surtout du monobromodiborane B_2H_5Br et du diborane. La phase liquide est constituée d'un mélange de tribromure de bore et de dibromoborane $BHBr_2$. Il n'a d'ailleurs pas encore été possible d'isoler ce dernier composé. Son spectre d'absorption infra-rouge est cependant connu (18).

Nous avons d'abord pensé que les phases liquides formées au cours des réactions décrites aux paragraphes précédents contenaient surtout le composé BBr_2 .

Après avoir tenté de l'isoler par distillation, ce qui comme nous l'avons vu précédemment, entraîne l'élimination de diborane et surtout de monoiododiborane à l'état gazeux ainsi que l'apparition de triiodure de bore solide, nous avons analysé le liquide par voie chimique d'une part et par spectrophotométrie infra-rouge d'autre part.

L'analyse chimique consiste à hydrolyser les produits et à doser l'acide iodhydrique et l'acide borique formés en utilisant la méthode décrite au chapitre I. Pour cela, le ballon contenant le liquide étant maintenu à la température de l'air liquide, on y fait pénétrer de l'eau. Lorsque le ballon revient à la température ordinaire, l'hydrolyse est complète.

Les dosages de l'acide borique et de l'acide iodhydrique ont montré que le rapport I/B était variable; nous avons trouvé par exemple des valeurs égales à 1,366 et à 0,706. Ces deux résultats et en particulier le dernier ne peuvent guère s'expliquer que par la présence de monoiododiborane dans le liquide.

Nous avons pu obtenir le spectre d'absorption infra-rouge du liquide en utilisant une cellule Perkin-Elmer F-04 dont les deux fenêtres en bromure de potassium ne sont distantes que de 25 microns, ce qui permet d'éviter l'emploi de solvant. L'introduction du liquide se fait au moyen d'une seringue, la quantité de produit nécessaire étant très inférieure à un centimètre cube. Pour prélever l'échantillon, nous avons incliné le ballon qui contenait le liquide, retiré la clé du robinet, et effectué le pris. d'essai directement avec la seringue. Ces opérations ont pu avoir lieu directement à l'air, les produits manipulés n'étant pas auto-inflammables. Il s'est produit cependant une légère hydrolyse.

L'étude de spectres d'absorption (qui ont l'allure de celui représenté par la figure 14) a permis de vérifier la présence du monoiododiborane dans le liquide, (voir spectre de B_2H_5I gazeux au chapitre VI) par exemple au moyen des bandes d'absorption dans la région de 3500 cm^{-1} et qui sont dues au radical $-B_2H_5$. On retrouve aussi l'ensemble des bandes d'absorption du triiodure de bore qui se situent d'après Tiensuu (25) à : 2907, 2311, 2488, 2564, 1963, 1883, 1693, 1612, 1415, 1393, 1356, 1243, 1200, 1226, 1161, 1124, 1077, 956, 947, 905, 846, 802, 708, 670, 663, 652, 567, 520, 489, 483, et 430 cm^{-1} . La bande située à 3200 cm^{-1} correspond à des produits d'hydrolyse.

On ne peut donc pas conclure qu'il s'est formé le composé BHI_2 , d'autant plus qu'on ne retrouve aucune bande d'absorption importante pouvant lui correspondre. On pourrait en effet prévoir les positions de celle-ci à partir du spectre du diborane BH_2 (88).

La phase liquide est donc constituée essentiellement d'un mélange de triiodure de bore et de monoiododiborane. Ceci est confirmé par les faibles tensions de vapeur de B_2H_5I dans la phase gazeuse en équilibre avec le liquide. Ce dernier peut cependant contenir de faibles quantités de composés du type BHI_2 qu'il ne nous a pas été possible de mettre en évidence.

Quand on porte le liquide sous vide, il y a à la fois vaporisation de B_2H_5I et formation de diborane d'après la réaction :



VIII - CONCLUSION.

On peut représenter schématiquement l'action de l'iode soit à l'état libre, soit sous forme de triiodure de bore ou d'acide iodhydrique sur le diborane de la façon suivante :

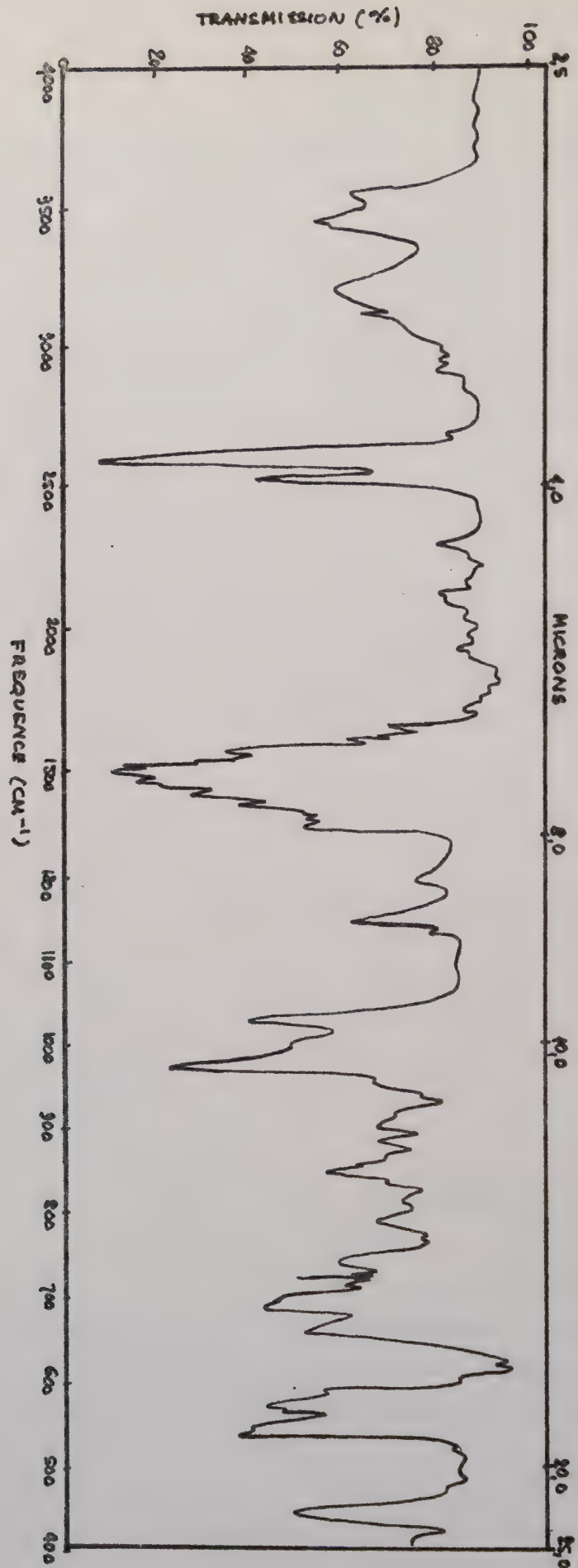
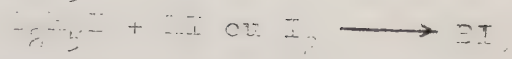


Figure 14



Le moniododiborane peut donc être préparé par trois méthodes différentes, mais il est plus facile de l'isoler quand il a été préparé par action de triiodure de bore sur du diborane.

D'autre part, il n'est pas possible d'obtenir du moniododiborane à l'état gazeux sous une pression élevée, car il apparaît rapidement une phase liquide constituée d'un mélange de triiodure de bore et de moniododiborane.

Enfin, on ne peut pas affirmer que des composés du type B_2H_5I ne se forment pas en faible quantité au cours de ces réactions.

CHAPITRE VI

Analyse et propriétés du monoiododiborane.

I - GÉNÉRALITÉS.

Des deux composés iodés du bore que nous avons préparés : le monoiododiborane et le triiodure de bore, c'est ce dernier qui possède les propriétés les mieux connues. Nous les résumons ici brièvement.

Le triiodure de bore, à l'abri de la lumière et de l'humidité, est très stable ; il ne commence en effet à se dissocier en bore et en iode (30, 31) qu'à partir de $700 - 800^{\circ} \text{C}$. Il est réduit à haute température par l'hydrogène, avec formation de bore (93).

D'une façon générale, le triiodure de bore réagit difficilement sur les métaux, à moins de le porter à des températures élevées. Il ne réagit par exemple sur le magnésium qu'à partir de 500°C et reste sans action sur l'aluminium dans les mêmes conditions (24). Ce peu de réactivité sur les métaux permet d'en éliminer l'iode sans le détruire.

Il réagit par contre plus facilement sur les éléments plus électronégatifs que le bore comme l'oxygène (24), le phosphore (24), le soufre (94).

Le triiodure de bore réagit sur un grand nombre de composés minéraux tels que H_2O , POCl_3 , et sur des composés organiques comme les éthers-oxydes et les alcools (24). Il donne des composés d'addition avec les amines (95, 96).

Nous avons seulement étudié son action sur le diborane (chapitre V), qui conduit à la formation de monoiododiborane.

Le monoiododiborane n'a fait l'objet d'études que de la part de Stock et Pohland (32) qui le préparaient en faibles quantités. Nous avons pu déterminer quelques-unes de ses propriétés.

II - PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

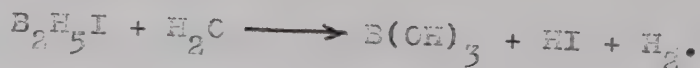
Le monoiododiborane est un gaz incolore. Il a la même odeur que le diborane, peut-être parce qu'il se décompose partiellement en ce dernier. Ses propriétés physiques ont été étudiées par Stock et Pohland qui ont déterminé son point de fusion (-110°C), et ses tensions de vapeur jusqu'à 0°C , (elle est de 70 mm de mercure à cette température). Il n'est pas possible d'en déterminer expérimentalement son point d'ébullition, car il se décomposerait au moins en partie avant d'en atteindre la température.

III - ANALYSE ET SPECTRE D'ABSORPTION INFRAROUGE.

A - ANALYSE CHIMIQUE.

Nous avons pu isoler vers -110°C , après plusieurs distillations successives, un composé dont la masse moléculaire, déterminée par pesées et mesures de pression, était de 152,5 au lieu de 153,6, masse moléculaire théorique du monoiododiborane.

Nous avons pu déterminer également le rapport B/I qui, suivant les manipulations, était compris entre 1,95 et 2. Il suffit pour cela de placer dans de l'air liquide un ballon contenant du monoiododiborane à analyser et d'y faire pénétrer de l'eau. Quand le ballon revient à la température ordinaire, on a la réaction :



Il est ensuite possible de doser l'acide borique et l'acide iodhydrique formés avec de la soude, (méthode décrite au chapitre I pour analyser le triiodure de bore).

Il devrait être possible également, par une mesure de pression, de déterminer le volume d'hydrogène libéré au cours de l'hydrolyse. Cependant, l'introduction d'eau dans le ballon entraîne généralement la dissolution d'un peu de graisse du robinet, ce qui est la cause de fuites, et rend souvent impossible cette mesure.

B - SPECTRE INFRA - ROUGE.

En utilisant l'appareillage déjà décrit au chapitre III, nous avons obtenu le spectre d'absorption infra-rouge du monoiododiborane gazeux dans une région allant de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} (voir figure 15). Les résultats obtenus confirment et complètent parfaitement les travaux de Rietti et Lombardo (88). Il n'y a que pour la bande située à 465 cm^{-1} que nous n'avons pas d'élément de comparaison. Nous avons donc pu établir le tableau de la figure 16.

L'emploi de la spectrophotométrie infra-rouge permet de connaître rapidement la teneur en monoiododiborane d'un échantillon. On obtient une précision de l'ordre de 3 % d'après les courbes d'étalonnage que nous avons établies et des essais de reproductibilité, effectués en appliquant la loi de Beer-Lambert dans un domaine de pressions pas trop étendu. Ceci nécessite cependant d'avoir au préalable saturé de monoiododiborane la cellule dont le robinet et les joints de caoutchouc sont enduits, pour éviter les fuites, de graisse Voltalef 90. Nous utilisons en général dans les calculs les bandes d'absorption situées à 800 et 613 cm^{-1} où les autres boranes n'absorbent pas.

IV - STABILITE DU MONOIODODIBORANE.

Alors que les dérivés iodés des hydrocarbures sont moins stables que les autres dérivés halogénés, le monoiododiborane est considéré par Stock et Fehland (22) comme le plus stable des monohalodiboranes.

Pour étudier sa stabilité, nous avons introduit ce composé sous une pression de 43,4 mm de mercure dans un ballon de 2,45 l qui est resté à une température de 24° C. Nous avons ensuite effectué des prélèvements qui sont introduits dans une cellule à infra-rouge de 60 cm³. Il n'a en effet pas été possible, pour étudier sa stabilité à la température ambiante, d'introduire initialement le monoiododiborane sous une pression connue dans la cellule à gaz, et de mesurer les variations de concentration en B₂H₅I et en B₂H₆ au cours du temps car :

- le monoiododiborane se fixe sur la graisse;
- l'élévation de température dans la cellule au moment où on enregistre le spectre, accélère sa décomposition.

Nous avons obtenu les courbes représentées figure 17 où I représente la pression de B₂H₅I dans le mélange au cours du temps, et II celle en diborane.

Les quantités de monoiododiborane ont été déterminées d'après la bande d'absorption située à 613 cm⁻¹, celles de diborane à partir du pic situé à 978 cm⁻¹.

Il est à noter que la quantité de diborane formé ne correspond pas à la quantité de B₂H₅I disparue dans la phase gazeuse ; ceci est dû à la formation de liquide contenant du monoiododiborane.

Remarque :

Le ballon doit être toujours conservé à l'abri de la lumière, sinon il y a libération d'iode, qui colore le liquide en violet.

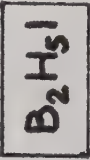
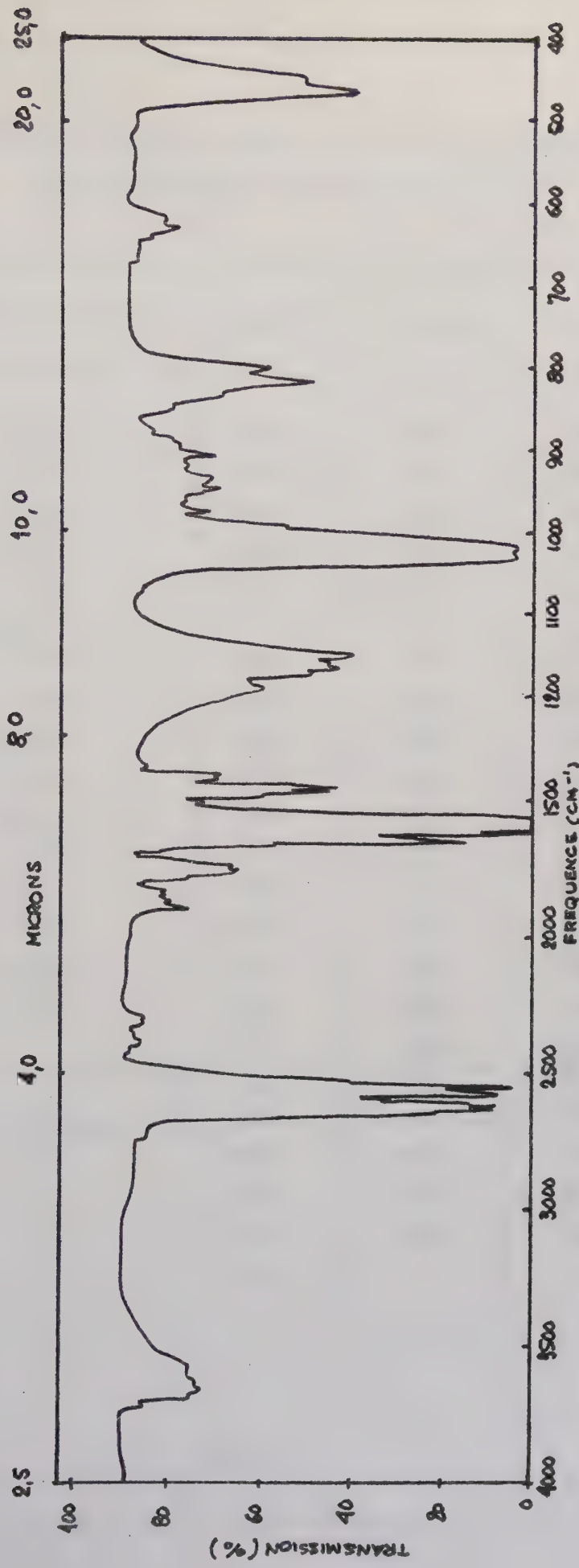
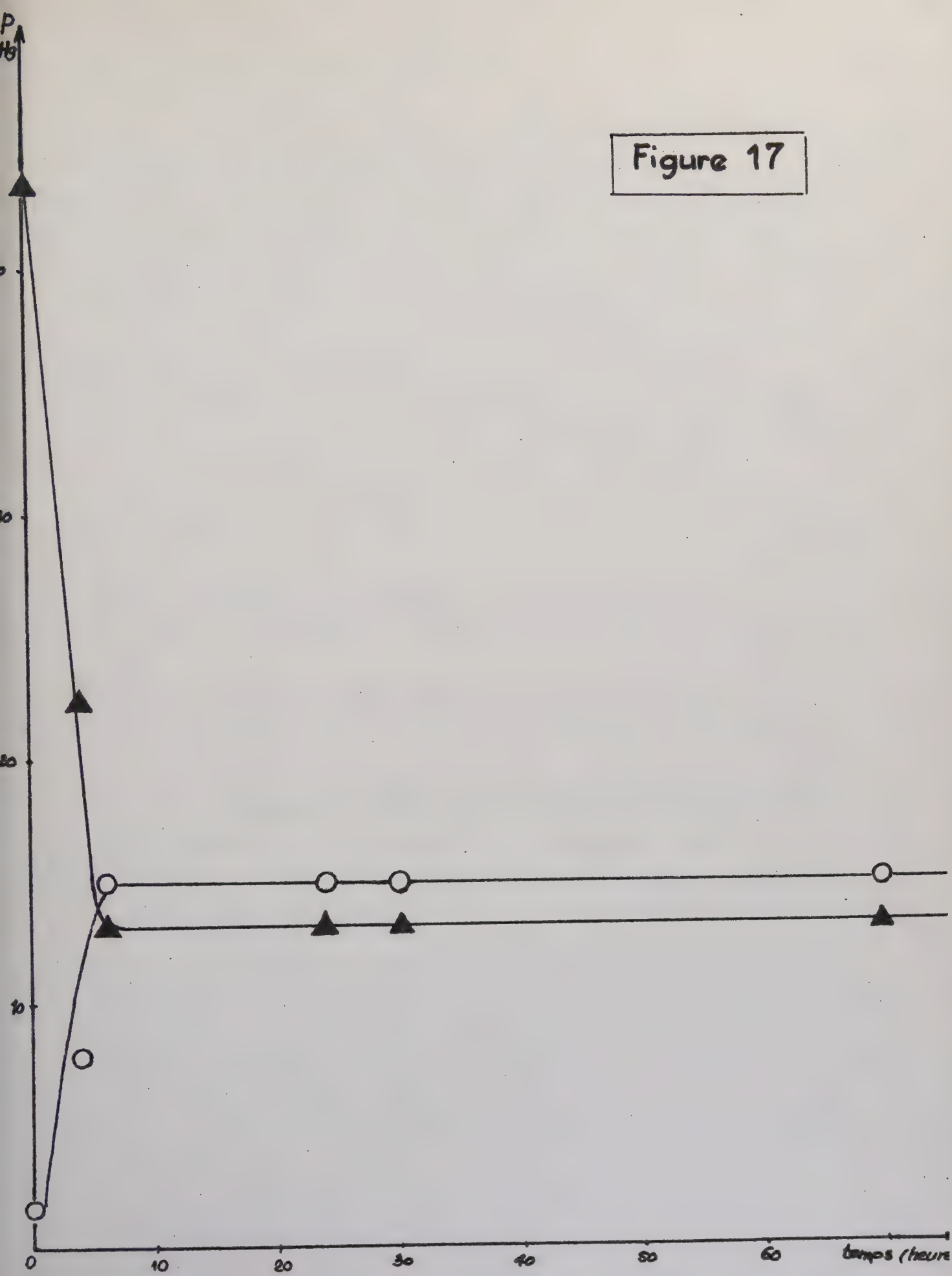


Figure 15

Principales bandes d'absorption infra-rouge des monochloro
monobromo et monoiododiborane :

B_2H_5Cl	B_2H_5Br	B_2H_5I	Vibration concernant :
3580	3565	3572	$-B_2H_5$
2609	2615	2622	$-BH_2$
2529	2530	2533	$-BH_2$
2300	2315	2320	$-B_2H_5$
2132	2114	—	$-B-H'$
2035	—	—	$-B_2H_5$
1915	1906	1887	$-B-H'$
1825	1822	1822	$-B-H'$
1733	1733	1733	$-B_2H_5$
1578	1565	1555	$-B-H'$
1525	1490	1450	$-B_2H_5$
1170	1163	1161	$-BH_2$
1149	1150	1148	$-B-H$
1092	1066	1028	$-B-X$
1073	1051	1017	$-B-X$
966	956	942	$-BH_2$
948	942	928	—
913	907	907	—
847	818	813	$-BX$
831	807	800	$-BX$
748	683	633	—
730	668	618	—
		465	—

Figure 17



V - PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Stock et Wohland ont indiqué que le monoiododiborane s'hydrolyse facilement. Nous avons pu constater que la réaction était beaucoup plus rapide qu'avec le diborane; elle est pratiquement immédiate même quand les deux réactifs sont gazeux.

Le mercure réagit facilement avec formation d'iodure mercurique rouge. ().

D'autre part, Stock et Wohland ont préparé du tétraborane par action du monoiododiborane sur de l'alcalume de sodium, d'après l'équation :



La réaction est alors plus rapide et plus complète qu'avec le mercure seul.

Nous avons pu noter la réaction facile du monoiododiborane avec le chlorure de bore, qui conduit à la formation de chloroboranes.

Nous l'avons fait réagir sur le nitrate et le nitrite d'argent ainsi que sur l'éthylène, en vue d'obtenir des composés nouveaux.

Réaction avec le nitrate et le nitrite d'argent.

Le nitroéthane se prépare en faisant réagir à chaud du méthane sur de l'acide nitrique. Au contact de l'acide nitrique fumant, le diborane s'oxyde en acide borique.

Nous avons mis en présence du monoiododiborane gazeux d'une part, et du nitrate ou du nitrite d'argent d'autre part, afin de vérifier si les réactions du type :



et



étaient possibles à la température ordinaire.

Nous avons pour cela fait pénétrer du monoiododiborane dans un ballon, auparavant dégazé, maintenu à basse température, et dans lequel nous avons introduit du nitrate d'argent. Dès le retour à la température ordinaire, nous avons constaté la formation d'un dépôt blanc qui était probablement de l'acide borique. L'analyse par spectrophotométrie infra-rouge du gaz n'a permis de mettre en évidence la présence ni d'un composé nouveau, ni d'oxydes d'azote. L'introduction d'eau dans le ballon a produit une explosion due probablement à une oxydation des gaz résiduels par la fraction du nitrate d'argent qui n'avait pas réagi.

Pour connaître l'action du nitrite d'argent, nous avons introduit celui-ci dans le ballon réactionnel, puis, après avoir fait le vide, nous l'avons rempli de monoiododiborane à la température ordinaire. Il s'est alors produit une petite explosion, mais qui n'a pas brisé le ballon. L'analyse des gaz restant dans le ballon n'a pas montré l'existence de composés nouveaux.

Il est à noter que l'argent semble avoir été réduit à l'état de métal à la suite des deux réactions précédentes.

On peut conclure que, dans nos conditions opératoires, il ne se produit pas de réactions de substitution, mais une oxydation du bore et une réduction de l'azote, qui se retrouve probablement au degré d'oxydation zéro.

Réaction avec l'éthylène.

Après avoir ajouté de faibles quantités d'éthylène à du monoiododiborane, nous avons constaté une diminution de pression, due à des réactions d'addition. Un apport d'éthylène en quantité importante aboutit rapidement à la formation d'un liquide incolore stable à la lumière.

l'analyse chimique de ce liquide, par hydrolyse et dosage, nous a permis de constater la présence de deux fois plus d'acide borique que d'acide iodhydrique.

Les analyses par spectrophotométrie infra-rouge des phases gazeuse et liquide nous ont montré que (voir spectres de la figure 1) :

- l'éthylène disparaît complètement de la phase gazeuse : on ne retrouve plus les bandes d'absorption dues aux doubles liaisons $C = C$ situées entre 3000 et 3100 cm^{-1} (97).

- il se forme un peu de diborane, dû à la décomposition du monoiododiborane ;

- il se forme un composé d'addition que nous supposons provenir de la réaction :



Nous retrouvons en effet les bandes d'absorption du monoiododiborane à l'exclusion de celles correspondant aux liaisons B-I, et il apparaît des bandes situées vers 570 et 630 cm^{-1} qui devraient correspondre à des liaisons C-I (98).

Le spectre du liquide contient les mêmes bandes que celui du gaz, avec cependant des intensités différentes.

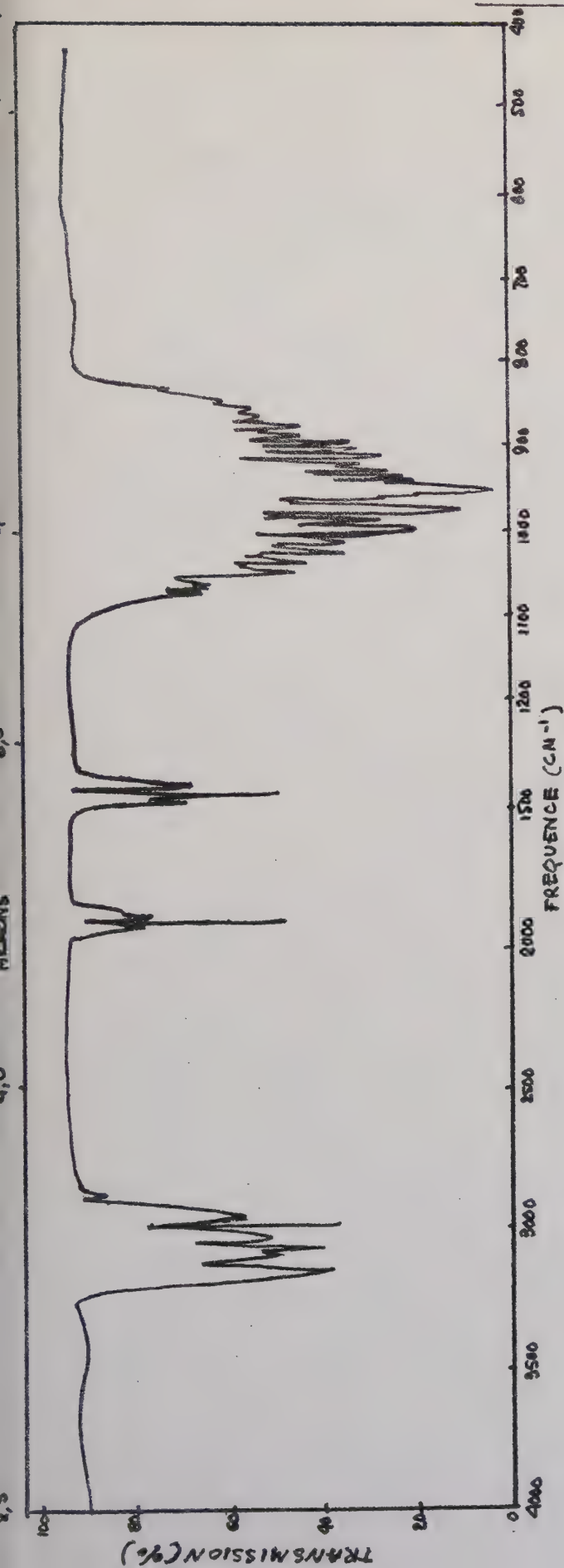
Nous pouvons donc supposer que dans un premier stade, il se produit la réaction (1), suivie d'une polymérisation de l'éthylène.

VI - CONCLUSION.

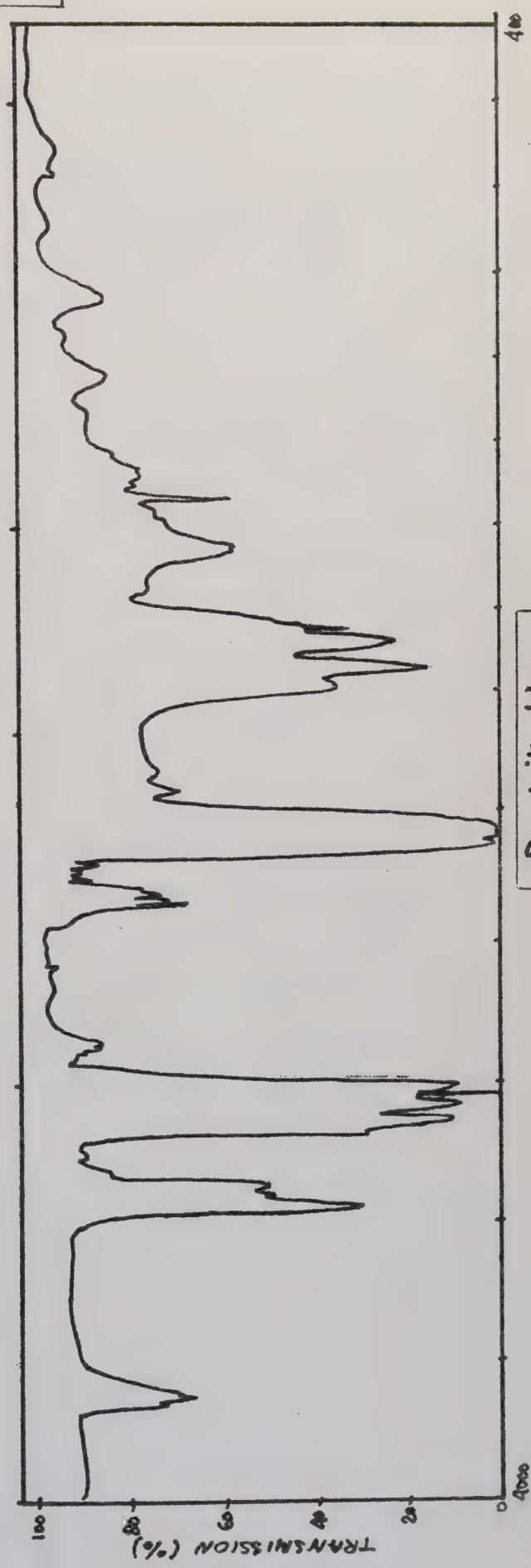
Nous avons montré qu'il est possible de connaître facilement la teneur d'un mélange gazeux en monoiododiborane en l'analysant par spectrophotométrie infra-rouge.

Ce corps ne peut pas être conservé longtemps à la température ordinaire sans qu'il se décompose partiellement en di-

Figure 18



C_2H_4



Produit obtenu

borane et en triiodure de bore.

Il est cependant possible de le faire réagir sur de nombreux composés dont des corps organiques possédant une double liaison.

CHAPITRE VII

Indications concernant la manipulation et
le stockage des différents composés préparés.

DIBORANE.

Le diborane ne s'enflamme pas spontanément à l'air s'il ne contient pas de pentaborane. Ce dernier composé se forme quand on laisse séjourner pendant un certain temps du diborane à une température au moins égale à 50° C. Nous n'avons jamais pu détecter sa présence dans le diborane préparé selon les méthodes indiquées aux chapitres I et II, sauf quand nous avons opéré avec l'iode en solution dans l'octane à la pression atmosphérique. Les risques d'explosion n'apparaissent donc que si l'oxygène de l'air vient incidemment se condenser dans un piège contenant du diborane solide.

Il est bien connu que ce produit est très toxique (99, 100). Nous avons pu constater que le fait d'en respirer entraînait des maux de tête et des vertiges. On admet que la concentration maximum tolérée par l'homme exposé 8 h par jour est de 0,11 mg/cm³ alors que le diborane n'est détecté par son odeur désagréable que lorsque sa concentration atteint 2 à 4 mg par cm³. Il est donc nécessaire de le manipuler sous des hottes bien ventilées.

Le diborane pur peut être conservé plusieurs jours et même plusieurs semaines à la température ordinaire dans des ballons de pyrex sans qu'on puisse noter la moindre décomposition. Nous avons également stocké pendant plusieurs jours des quantités de 15 à 20 litres dans des pièges maintenus à la température de l'air liquide, celui-ci étant contenu dans des vases de Dewar

sont calorifugés. Les pièges étaient cependant reliés à des tubes barométriques de sécurité.

MONOCHLORODIBORANE.

A la différence du monochlorodiborane, le monodododiborane ne s'enflamme pas spontanément à l'air. Il peut donc être manipulé comme le diborane pur.

Ce composé doit être conservé à basse température, étant donnée la rapidité avec laquelle il se décompose. Il peut être stocké dans des pièges à la température de l'air liquide. Mais il est préférable de ne pas les relier constamment à des tubes barométriques de sécurité, pour éviter que du mercure ne vienne se condenser en quantité importante dans les pièges où il réagirait avec le monodododiborane.

Au point de vue toxicité, ce composé doit être voisin du diborane, puisque sa présence entraîne celle de ce produit.

TRIIODURE DE BORE.

La manipulation du triiodure de bore ne présente aucun danger. Il doit être conservé à l'abri de la lumière et de l'humidité.

CONCLUSION

Nous avons préparé du diborane en quantités importantes, par une méthode nouvelle, consistant à faire réagir de l'iode solide ou en solution dans des alcanes sur les borohydrides alcalins. Ces réactions n'étaient signalées que comme des moyens commodes d'obtention du triiodure de bore à partir des borohydrides de sodium et de lithium.

Les phénomènes observés sont complexes, les conditions opératoires et la nature du borohydride utilisé ont une influence considérable sur la quantité de diborane des composés formés. Il s'est avéré que les meilleurs rendements en diborane étaient obtenus en faisant réagir le borohydride de potassium sur l'iode en solution dans le n - heptane à l'ébullition et sous pression réduite. Des trois borohydrides étudiés, c'est celui de lithium qui conduit au meilleur rendement en triiodure de bore.

Nous avons établi que pour préparer du diborane, le brome pouvait être utilisé à la place de l'iode. Il est alors nécessaire d'opérer en l'absence de solvant.

Nous avons éliminé les hydracides halogénés contenus dans les mélanges d'hydracide et de diborane que nous avons ainsi obtenu par passage sur de la glace maintenue à basse température, ou encore, lorsqu'il s'agit d'acide iodhydrique, par agitation avec du mercure.

Nous avons montré qu'il est possible d'éliminer l'iode contenu dans le triiodure de bore par passage, de préférence à l'état vapeur, sur du cuivre. L'analyse du triiodure de bore s'effectue simplement par voie chimique à l'aide de réactions connues.

Pour préparer du monoiododiborane, nous avons étudié les réactions entre le diborane d'une part, et d'autre part l'iode à l'état élémentaire ou combiné sous forme d'acide iodhydrique ou de triiodure de bore. Nous avons observé dans tous les cas qu'il se formait surtout du monoiododiborane quand le diborane était en excès, et que, par contre, en présence de quantités importantes d'iode ou d'acide iodhydrique, il y a transformation lente et presque complète du diborane en triiodure de bore. De plus, nous avons constaté que le triiodure de bore et le monoiododiborane formaient des élarges mélanges, lesquels étaient considérés jusqu'à présent comme des composés mal définis.

Les trois composés du bore que nous avons préparés sont liés ensemble par des réactions d'équilibre. Mais leurs propriétés physiques différentes permettent de les isoler sans trop de difficultés. Nous avons séparé le monoiododiborane du diborane et éventuellement de l'acide iodhydrique par distillation à basse température. C'est un composé instable. Après avoir établi son spectre d'absorption infra-rouge, nous avons abordé l'étude de ses propriétés chimiques et montré qu'il réagit sur des composés organiques possédant des liaisons multiples comme l'éthylène.

Enfin, une partie importante de notre travail a consisté en la recherche de méthodes (chromatographie en phase gazeuse et spectrophotométrie infra-rouge), permettant d'analyser les différents composés que nous avons préparés.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) JONES, J. Chem. Soc. 1878, 35, 41.
- (2) JONES, TAYLOR, J. Chem. Soc. 1891, 29, 213.
- (3) RAMSAY, HATFIELD, Proc. Chem. Soc. 1901, 17, 157.
- (4) H. MOISSAN, WILLIAMS, C. R. Acad. Sci. 1897, 125, 629.
- (5) GATTERMAN, Ber. 1899, 22, 195.
- (6) A. STODOLSKY "Hydrides of boron and silicon" Cornell University Press 1933.
- (7) A. B. BURR, H. I. SCHLESINGER, J. Amer. Chem. Soc. 1933, 55, 4009.
- (8) E. WIEBER, Ber., 1944, 77, 75.
- (9) H. I. SCHLESINGER, H. C. BROWN, J. Amer. Chem. Soc. 1953, 75, 186.
- (10) H. I. SCHLESINGER, A. B. BURR, Chemical Reviews, 1942, 31, 1.
- (11) W. H. LIPSCOMB, J. de Chim. Phys. et de Phys. Chim. Biol. 1956, 53, 515.
- (12) W. C. PRICE, Univ. of Chicago Report, Contract n° 60 ri-20 T 09.
- (13) W. C. PRICE, J. Chem. Phys. 1946, 16, 894 et 1947, 15, 614.
- (14) R. F. BELL, H. C. LONGUETT-HIGGINS, Nature, 1945, 155, 328.
- (15) A. N. WARR, J. T. HUN, K. S. PITZER, J. Chem. Phys. 1949, 17, 1007.
- (16) K. HENDRICKS, V. SCHUBERT, J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 1432.
- (17) D. L. LONG, G. F. FREQUARD, Nature, 1955, 207, 4995.
- (18) E. SCHUBERT, Angew. Chem. 1961, 73, 81.
- (19) SUN CHIL C°, Bril. 1955, 620, 405.
- (20) I. SWANSON, H. G. GIBBS, U. S. 1955, 2, 887, 875.
- (21) J. CUBILLERON, H. LONGUETT, Bull. Soc. Chim. 1956, 1, 76.
- (22) C. SCHUBERT, L. GAYLARD, D. DANTON, J. Amer. Chem. Soc. 1949, 71, 3225.
- (23) T. REINER, Angew. Chem. 1957, 69, 478.

- (24) H. MOISSAN C. R. Acad. Sci. 1891, 112, 717.
- (25) A. BESSON C. R. Acad. Sci. 1891, 112, 1001.
- (26) A. BESSON C. R. Acad. Sci. 1892, 114, 543.
- (27) A. JOANNES C. R. Acad. Sci. 1892, 114, 552.
- (28) F. SABATIER C. R. Acad. Sci. 1891, 112, 864.
- (29) V. A. TIENSUU Univ. Microfilms, Ann Arbor, order 62 - 5978.
- (30) L. V. Mc CARTY, J. S. KASPER, F. H. HORN, B. F. DECKER, A. E. NEWIK, J. Amer. Soc. 1958, 80, 2582.
- (31) L. V. Mc CARTY, B. R. CARPENTER, J. electrochem. Soc. 1960, 107, 38.
- (32) A. STOECH, E. POHLAND, Ber. 1926, 59, 2283.
- (33) H. I. SCHLESINGER, A. E. BURG, J. amer. chem. soc. 1931, 53, 4321.
- (34) N. L. DADDOCK, *Nature*, 1951, 167, 1070.
- (35) B. N. IMANOV EMIN, L. A. NISEL'SON, I. V. PETRUSEVICH, Zhur. Priklad. Khim. 1961, 34, 2378.
- (36) E. L. GAMBLE, P. GILMONT, J. F. STIFF J. amer. chem. soc. 1940, 1257.
- (37) F. KLANBERG, W. KOHLSCHUTTER Chem. Ber. 1961, 94, 786.
- (38) G. E. FREEGUARD, L. H. LONG Chemistry and Industry 1965, 11, 471.
- (39) W. J. WALLACE Dissertation Abstract. 1961, 22, 425.
- (40) H. MOISSAN C. R. Acad. Sci. 1891, 113, 19.
- (41) R. E. MESMER, W. L. JOLLY Inorg. Chem 1962, 1, 608.
- (42) G. FURUKAWA, M. REILLY, J. PICCIRELLY Physics and Chemistry, 1964, 68 A, 651.
- (43) G. H. SCHRAMMER Naturwissenschaften 1955, 42, 438.
- (44) A. FINCH, F. J. GARDNER, I. J. HYAMS Trans. Faraday. Soc. 1965, 61, 649.
- (45) G. B. SKINNER, A. D. SNYDER Program. Astronaut. Aeron. 1964, 15, 345.
- (46) S. H. BAUER Advances in Chem. Ser. 1961, 32, 80.
- (47) F. D. ROSSINI, D. D. WAGMAN, W. E. EVANS, S. LEVINE, I. JOFFEE Nat. Bureau Standards 1952.
- (48) K. KELLEY Bull. U. S. Bur. Mines, 1950, N° 477.
- (49) E. J. FROSEN, W. H. JOHNSON, F. Y. PERGIEL J. Research NBS - 1958.

- (50) T. D. EVANS, D. D. WAGMAN, E. J. PROSEN, NBS N° 4943, 1956.
- (51) V. V. HUGH, L. J. EDWARDS, A. D. Mc ELROY, J. Amer. Chem. Soc. 1956, 78, 689.
- (52) Gallery Chemicals Technical Bulletin C - C20. 1958.
- (53) J. CUBILLERON, Thèse, Faculté des Sciences de Paris, Séries AN 2089/2956, Masson et Cie, Paris, 1944.
- (54) D. L. HILDEBRAND, W. R. KRAMER, R. A. Mc DONALD, D. R. STULL, J. Amer. Chem. Soc. 1958, 80, 4129.
- (55) H. A. SKINNER, N. B. SMITH, Trans. Farad. Soc. 1955, 51, 19.
- (56) L. BREWER, L. A. ERMLEY, F. W. GILLES, L. F. LOFGREN, Natl. Nuclear. Sci. Ser. Div. IV. 19 B, 76.
- (57) F. GUILLOT, Thèse, Faculté des Sciences de Lyon n° 116, 1960.
- (58) J. J. KAUFMAN, J. E. TODD, W. S. KOSKI, Anal. Chem. 1957, 29, 1038.
- (59) K. BORER, A. E. LITTLEWOOD, C. S. G. PHILLIPS, J. Inorg. and Nuclear Chem. 1960, 15, 316.
- (60) F. J. NORTON J. Amer. Chem. Soc. 1949, 71, 3408.
- (61) G. SCHOMBURG, R. KOSTER, D. HEINBERG, Z. anal. chem. 1959, 170, 285.
- (62) R. KOSTER, G. BRUNC, Ann. 1960, 629, 89.
- (63) J. L. REMONET, Thèse, Faculté des Sciences de Lyon, 1966.
- (64) A. B. LITTLEWOOD "Gas Chromatography" Academic Press, New-York and London.
- (65) L. V. Mc CARTY, G. C. SMITH, R. S. Mc DONALD, Anal. Chem. 1954, 26, 1027.
- (66) E. G. NADEAU, D. M. OAKS, Anal. Chem. 1960, 32, 1460.
- (67) D. A. BROWN, K. C. LONGUETT-HIGGINS, J. Inorg. and Nuclear Chem. 1955, 1, 352.
- (68) W. J. LEHMANN, J. F. BITTER, I. SHAPIRO, J. CHEM. PHYS. 1958, 29, 1248.
- (69) R. C. LONG, E. HUBELSON, J. Chem. Phys. 1951, 19, 1.
- (70) P. R. FORDY, H. C. BEACHELL, J. Chem. Phys. 1956, 25, 838.
- (71) L. M. SVERELOVA, I. N. LAITSEVA, Izvest. Akad. Nauk. SSSR Ser. Fiz. 1954, 18, 672.
- (72) E. J. PROSTOWSKY, G. C. PIMENTEL, J. Amer. Chem. Soc. 1954, 76, 998.
- (73) H. J. TAYLOR, A. R. EMERY, Spectrochim. Acta 1958, 10, 419.

- (74) W. J. TAYLOR, C. W. BECKETT, J. Y. TUNG, R. E. MOISEN, H. L. JOHNSTON, Phys. Revs. 1950, 79, 100.
- (75) J. BESSON, G. VIVOT, C. R. Acad. Sci. 1955, 256, 1780.
- (76) P. PASCAL, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson, Paris, 1960, 16, 397.
- (77) PICKERING, Phil. Mag. 1893, 36, 101.
- (78) ROCEBOSCH, Z. Physik. Chem. 1898, 2, 449.
- (79) G. VUILLEARD, C. R. 1951, 252, 2252.
- (80) PICKERING, Ber. 1892, 25, 256.
- (81) A. STOCK, E. FRIEDRICH, C. PRIESS, Ber. 1913, 46, 3353.
- (82) E. PROSEN, W. JOHNSON, F. BERGIEL, J. Res. Nation. Bur. Stand., 1959, 62, 45.
- (83) I. SHAFIRO, H. WEISS, J. Amer. Chem. Soc. 1953, 75, 1221.
- (84) I. SHAFIRO, H. WEISS, J. Chem. Phys. 1953, 57, 219.
- (85) A. STOCK, E. MUSS, C. PRIESS, Ber. 1914, 47, 3123.
- (86) R. S. SCHAEFFER, R. JONES, J. Amer. Chem. Soc. 1958, 80, 2670.
- (87) K. W. MYERS, R. F. PUTMAN, Inorg. Chem. 1963, 2, 655.
- (88) S. B. RIETTI, J. LOMBARDO, J. Inorg. Nucl. Chem. 1965, 27, 247.
- (89) C. D. BOSS, L. LYND, J. Chem. Phys. 1964, 40, 1590.
- (90) A. STOCK, E. MUSS, Ber. 1923, 56, 713.
- (91) LEMCINE, C. R. Acad. Sci. 1887, 55, 144.
- (92) H. TRAUTZ, B. SCHUEFEL, Z. Wiss. Phot. 1926, 24, 177.
- (93) H. A. NISSEL'SON, I. V. PETRUSOVICH, F. I. SHARAI, T. F. FEDOROV, Zh. Prikl. Khim. 1962, 35, 984.
- (94) H. MOISSAN, C. R. Acad. Sci. 1892, 115, 204.
- (95) E. L. MUETTERIES, J. Inorg. and Nuclear Chem. 1960, 15, 182.
- (96) W. GERRARD, R. GOLDSTEIN, C. E. PARSH, E. F. MOONEY, J. Appl. Chem. 1963, 13, 239.
- (97) L. J. BELLAMY, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, London, Methuen and Co, New-York, J. Wiley and Sons Inc. 1960.
- (98) J. BROWN, H. SHEPARD, Proc. Roy. Soc. 1955, A 221, 555.
- (99) V. COLE, D. HILL, Arch. Ind. Hyg. Occup. Med. 1954, 10, 158.
- (100) H. ROZENDAL, Arch. Ind. Hyg. Occup. Med. 1951, 4, 257.
- (101) W. A. LANGE, Handbook of Chemistry, 1949.

TABLe DES MATIERES

	Page
Introduction	1
Chapitre I. PREPARATION DU DIBORANE ET DU TRIIODURE DE BORE PAR ACTION DE L'IODE SUR LES BOR- CHYDRURES ALCALINS.	
I. Généralités.	5
II. Réactifs et solvants ; dosage du borohy- drure.	7
III. Appareillage et mode opératoire.	11
IV. Dosage, purification et stockage du tri- iodure de bore.	14
V. Etude des réactions entre l'iode en solu- tion dans l'hexane, l'heptane ou l'octane, et les borohydrures alcalins.	17
VI. Action de l'iode sur le borohydrure de potassium en l'absence de solvant.	31
VII. Conclusion.	35
Chapitre II .PREPARATION DU DIBORANE PAR ACTION DU BROME SUR LE BORCHYDRURE DE POTASSIUM.	
I. Généralités.	37
II. Action du brome en l'absence de solvant	37
III. Action du brome en solution dans le n - heptane sur le borohydrure de potassium.	42
IV. Conclusion.	43
Chapitre III. ANALYSE DES MELANGES DIBORANE-ACIDE IOD- HYDRIQUE ET DIBORANE-ACIDE BROMHYDRIQUE. RECHERCHE DES IMPURETES QU'ILS PEUVENT CONTENIR.	
I. Généralités.	45
II. Analyse par chromatographie en phase ga- zeuse.	45

III. Analyse par spectrophotométrie infra-rouge.	54
IV. Conclusion.	56
Chapitre IV. ELIMINATION DE L'HYDRACIDE DES MELANGES ACIDE IODHYDRIQUE-DIBORANE ET ACIDE BROM- HYDRIQUE-DIBORANE.	
I. Généralités.	57
II. Elimination de l'hydracide par voie chimique	57
III. Elimination de l'hydracide à l'aide de la glace.	59
IV. Conclusion.	63
Chapitre V. METHODES DE PREPARATION DU MONOIODODIBORANE. INTERACTIONS ENTRE LE DIBORANE, L'IODE, L'ACIDE IODHYDRIQUE, LE MONOIODODIBORANE ET LE TRI- IODURE DE BORE.	
I. Généralités.	65
II. Préparation du monoiododiborane par action de l'acide iodhydrique sur le diborane.	66
III. Séparation des constituants des mélanges $HI-B_2H_5I-B_2H_6$.	72
IV. Préparation du monoiododiborane à partir d'iode et de diborane.	75
V. Préparation du monoiododiborane à partir de triiodure de bore et de diborane.	78
VI. Etude de la phase liquide.	81
VII. Conclusion.	83
Chapitre VI. ANALYSE ET PROPRIETES DU MONOIODODIBORANE.	
I. Généralités.	87
II. Propriétés physiques.	88
III. Analyse et spectre d'absorption infra-rouge	88
IV. Stabilité.	90
V. Propriétés chimiques.	94
VI. Conclusion.	97

Chapitre VII. INDICATIONS CONCERNANT LA MANIPULATION ET LE
STOCKAGE DES DIFFERENTS COMPOSES PREPARES. 99

Conclusion. 101

Bibliographie. 105

Table des matières. 107

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

APPLICATION DE LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE
A QUELQUES PROBLEMES DE CHIMIE

Vu :

Vu et approuvé :

Les Membres du Jury,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

MM. R. A. Pâris

J. Cueilleron

J. BRACONNIER.

R. Cohen-Adad.

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 17 juin 1966

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS.

